

SÉRIE A, N° 1369.

N° D'ORDRE

1036.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Daniel TOMBECK,

Préparateur de Physique à la Faculté (P.C.N.).

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DES SELS MÉTALLIQUES
AVEC LES AMINES AROMATIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

DITTE,

PELLAT,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Daniel TOMBECK,

Préparateur de Physique à la Faculté (P.C.N.).

-
- 1^{re} THÈSE.** — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DES SELS MÉTALLIQUES
AVEC LES AMINES AROMATIQUES.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

DITTE, } *Examinateurs.*
PELLAT, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur. ..	Géométrie supér.
Professeur honoraire.....	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathéma- tique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
Professeurs.....	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
	RIBAN.....	Chimie analytique.
	RAFFY.....	Analyse et Mécan.
Professeurs adjoints.....	LEDUC.....	Physique.
	MATRUHOT.....	Botanique.
	HAUG.....	Géologie.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A LA MÉMOIRE
DE
MON PÈRE.

A

MONSIEUR ALFRED DITTE,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de respectueuse
et profonde affection.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

COMBINAISONS DES SELS MÉTALLIQUES

AVEC LES AMINES AROMATIQUES.

INTRODUCTION.

On sait que l'ammoniaque se combine aux sels haloïdes de divers métaux, tels que le zinc, le cadmium, le nickel, l'argent, le cuivre, etc., et qu'elle donne aussi, avec les sels oxygénés de ces métaux, des composés bien définis.

Cette propriété appartient également aux amines grasses, et les sels que donnent ces dernières ont été étudiés par divers auteurs. Il était à penser que les amines aromatiques devaient se conduire d'une façon analogue: que l'aniline et ses homologues supérieurs, ainsi que leurs isomères (pyridine, etc.) qui ont, comme les amines grasses, des propriétés basiques nettement caractérisées, devaient jouir de propriétés semblables et que, en général, les nombreux corps appartenant à la série aroma-

tique et connus sous le nom de *bases organiques*, se comporteraient de façon analogue.

Certains composés de cette espèce ont d'ailleurs été parfois rencontrés par divers savants au cours de leurs recherches. On connaît depuis longtemps les combinaisons fournies par l'aniline et les halogénés du zinc, du cadmium, du nickel, du cobalt, du manganèse, etc. Des sels provenant de l'union des toluidines et de la métaxyldine avec les composés de ces mêmes métaux ont été successivement, et à plusieurs reprises, étudiés par Lippmann et Wortmann, O. Klein, Wohl, Grœffinghoff, etc. Lang étudie l'action de la pyridine sur les sels métalliques. M. Raoul Varet décrit divers corps fournis par la pyridine et la quinoléine, sans étendre cette étude aux bases isomères de la pyridine, étude complétée dans cette voie par Gœbbels, qui forme seulement les sels doubles de plomb et de ces bases.

Certains sels oxygénés du cuivre ont été également examinés au point de vue de leur union avec l'aniline et la pyridine par Seubert et Rauter, Færster, etc.

J'ai pensé qu'en raison de leur parenté étroite avec l'ammoniaque, il y aurait intérêt à montrer que toutes ces bases se conduisent comme elle; et qu'elles donnent avec les sels des combinaisons présentant très souvent des formules analogues. J'ai repris, d'une façon systématique, l'étude de l'action de ces bases sur les sels métalliques; j'ai montré, en outre, ce qui n'avait point encore été fait, que l'analogie se poursuit jusque dans la dissociation de ces composés sous l'influence de la chaleur et qu'ils se comportent comme le font les sels d'argent étudiés par Isambert et, plus tard, par M. Jarry, et aussi, comme les composés que donnent certains sels avec les dérivés de l'ammoniaque dans la série grasse, et qui ont été examinés par M. Bonnefoi.

Je diviserai l'exposé de ce travail en cinq parties :

I. — Combinaison de l'aniline et de ses homologues supérieurs avec les sels de divers métaux.

II. — Étude de quelques sels doubles formés par la combinaison des composés précédents avec les sels d'amines correspondants.

III. — Action des bases de la série pyridique sur les sels de quelques métaux autres que le cuivre.

IV. — Dissociation de quelques-uns de ces composés.

V. — Étude des eaux célestes formées par les bases pyridiques avec les sels de cuivre.

Qu'il me soit ici permis de remercier mon cher Maître, M. Ditte, de tous les bienveillants conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches. Je le prie de vouloir bien recevoir l'hommage de ma respectueuse et profonde reconnaissance, ainsi que l'expression de mon inaltérable affection.

PREMIÈRE PARTIE.

COMBINAISON DE L'ANILINE ET DE SES HOMOLOGUES AVEC LES SELS DE DIVERS MÉTAUX.

A. — Sels haloïdes et aniline.

Les composés de l'aniline avec les sels haloïdes du zinc, du cadmium ont été étudiés depuis longtemps.

Pettenkofer, en 1844, signala l'existence d'une combinaison de chlorure de zinc avec l'aniline.

En 1863, M. Schiff, de Berne (¹), avait obtenu des composés auxquels il donnait le nom de *dérivés métallani-*

(¹) H. SCHIFF, *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 65; 1863.

liques analogues, ainsi croyait-il, aux composés organo-métalliques.

M. Herm. Vohl, en 1872 ⁽¹⁾, montra que ces composés n'avaient pas la constitution que leur avait attribuée le précédent auteur et décrivit un certain nombre de nouveaux corps obtenus avec les iodures de zinc, de cadmium, de mercure avec l'aniline.

M. Destrem ⁽²⁾ combina l'aniline au chlorure cuivrique et donna la formule du sel double obtenu par l'union du corps précédent avec l'acide chlorhydrique.

M. Saglier ⁽³⁾ compléta cette étude en l'étendant aux chlorures, bromures et iodures cuivreux.

Des composés analogues ont été obtenus par MM. Lachowicz et Fr. Baudrowski ⁽⁴⁾ en 1889.

D'autres métaux peuvent donner des combinaisons avec l'aniline.

Les composés haloïdes du nickel et du cobalt donnent des sels bien définis étudiés par MM. Lippmann et Wortmann ⁽⁵⁾.

Les chlorures, bromures et iodures des métaux précédents ne sont d'ailleurs pas seuls à pouvoir se combiner à l'aniline. C'est ainsi j'ai pu obtenir un certain nombre de corps nouveaux.

1. *Chlorure de magnésium et aniline.* — Le chlorure de magnésium mis en solution aqueuse très concentrée puis étendu d'un peu d'alcool est agité avec une solution alcoolique d'aniline elle-même concentrée; on voit se produire, dans ces conditions, un précipité blanc formé de très petits cristaux d'un sel auquel on peut attribuer la

⁽¹⁾ *Archiv der Pharmacie*, t. CXCVIII, p. 201.

⁽²⁾ DESTREM, *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 482; 1878.

⁽³⁾ SAGLIER, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1422.

⁽⁴⁾ *Mon. f. Ch.*, t. IX, p. 510 et suivantes.

⁽⁵⁾ *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1069; t. XII,

formule



	Trouvé.	Calculé.
Mg	8,50	8,54
Cl	25,21	25,26
C	52,01	51,28
H	4,50	4,48
Az	9,94	10,44
	100,16	100,00

Il cristallise avec 6 molécules d'eau.

On sèche le corps obtenu entre des doubles de papier buvard. Il se présente alors sous forme d'aiguilles prismatiques blanches très déliquescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Il est indécomposable en solution dans ces liquides, par élévation de température; à l'air libre, la chaleur le détruit en chassant l'aniline, après fusion dans son eau de cristallisation. Elle brûle ensuite. La magnésie reste comme résidu ultime.

2. *Chlorure de calcium et aniline.* — On obtient le chlorure de calcium transparent et anhydre en le fondant et le maintenant longtemps au contact du chlorhydrate d'ammoniaque. Si on pile la masse obtenue en agissant rapidement pour éviter l'absorption de l'humidité et qu'on verse le chlorure dans l'aniline, on obtient, au bout d'un certain nombre de refroidissements et d'élévations de température de la masse, la transformation du sel en une gelée blanchâtre, constituée par de très petits cristaux, d'un composé d'aniline et de chlorure de calcium, répondant à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Ca	13,40	13,47
Cl	23,88	23,90
C	48,53	48,48
H	4,67	4,71
Az	9,49	9,44
	99,97	100,00

Ce corps est constitué par de fines tablettes incolores, qui, abandonnées à l'air, attirent fortement l'humidité, laissant sur le papier une goutte huileuse. Il est décomposable par l'eau chaude ou froide qui en sépare l'aniline. L'alcool le décompose en se colorant en brun. La benzine le décompose aussi, ce qui ne permet pas de le laver au moyen de ce liquide; il faut donc, pour le sécher, employer la pression entre deux feuilles de papier buvard. Il s'altère spontanément avec facilité abandonné à lui-même, en devenant brun. La chaleur le décompose après l'avoir fait fondre en un liquide jaune sirupeux, d'où, si l'on continue à chauffer, s'échappe l'aniline en totalité; elle brûle si la température est assez élevée.

3. *Bromure de calcium et aniline.* — Le bromure de calcium employé est préparé avec les mêmes précautions que celles prises pour le chlorure. La masse concassée est mise en présence de l'aniline; on obtient ainsi une gelée blanchâtre formée de tout petits cristaux tabulaires incolores, qu'on peut obtenir secs en enlevant l'aniline qui les baigne au moyen de papier buvard. Leur composition répond à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Ca	13,40	13,47
Br	23,88	23,90
C	48,53	48,48
H	4,67	4,71
Az	9,49	9,44
	99,97	100,00

Ces cristaux sont très déliquescents : l'eau chaude les décompose en en séparant l'aniline qui se rassemble au fond du vase. L'alcool les dissout mais en les détruisant, car la liqueur devient brun foncé. La benzine ne semble pas avoir d'action sur eux, ce qui permet de les laver. Spontanément ce corps s'altère à l'air libre, en attirant

l'humidité et devient noir. Il y a eu réduction. La chaleur le fait fondre en un liquide brun, qui se décompose bientôt lui-même en laissant échapper l'aniline.

4. *Iodure de calcium et aniline.* — On prépare de l'iodure de calcium transparent, en le fondant et le chauffant longtemps avec un grand excès d'iodure d'ammonium. On obtient ainsi par refroidissement une substance que l'on réduit en poudre; on la verse par petites portions dans l'aniline refroidie, pour éviter l'élévation de température qui se produit. En agitant constamment, elle se transforme en une masse gélatineuse blanche qui, examinée au microscope, est constituée par de petites tablettes carrées transparentes. On peut sécher rapidement la matière sur des plaques poreuses. On obtient ainsi un sel dans la formule est



	Trouvé.	Calculé.
Ca.....	8,31	8,33
I.....	52,90	52,92
Az.....	30,87	30,00
C.....	2,96	2,92
H.....	5,62	5,83
	100,66	100,00

Il est très déliquescent; l'eau le compose, et l'on voit l'aniline se rassembler au fond du vase où l'on essaye de faire la dissolution. L'alcool en sépare l'aniline. La chaleur commence par le faire fondre en une masse huileuse, d'où s'échappe bientôt l'aniline qui brûle, puis l'iodure de calcium se détruit à son tour; on voit des vapeurs d'iode se dégager. La benzine le décompose aussi, ce qui ne permet pas de le laver par ce procédé.

B. — Sels oxygénés et aniline.

Les composés oxygénés des métaux, dans leurs combinaisons avec l'aniline ont été beaucoup moins étudiés que les sels précédents.

Schiff⁽¹⁾ cite une combinaison du sulfate de zinc avec l'aniline et le sulfate de cuivre a fourni le composé $\text{SO}_4\text{Cu}(\text{C}^6\text{H}_7\text{Az})^2$ à MM. Lachowicz et Baudrowski⁽²⁾. M. Denigès⁽³⁾ a étudié les corps produits par l'action de l'aniline sur les bisulfites de différents corps.

Mais, comme l'ammoniaque, l'aniline donne plusieurs composés avec les sels oxygénés de différents métaux :

1. *Sulfate de zinc et aniline.* — Schiff attribuait à ce composé la constitution $\text{SO}_4(\text{C}^6\text{H}_7\text{ZnAz})^2$ le considérant comme le sulfate de zincanile, le zincanile jouant, selon lui, le rôle d'un corps simple. En réalité, ce corps provient de la fixation par le sulfate de zinc de deux molécules d'aniline. Sa formule est donc $\text{SO}_4\text{Zn}(\text{C}^6\text{H}_7\text{Az})^2$.

On peut obtenir d'autres composés avec les sels de divers métaux. Une méthode générale de préparation de ces corps consiste à verser de l'aniline en excès dans une dissolution du sel, après l'avoir étendue d'alcool pour faciliter la dissolution de l'aniline dans la liqueur : par agitation il se forme un précipité cristallisé.

2. *Sulfate de cadmium et aniline.* — On obtient un dépôt blanc cristallisé insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et qui permet de le laver et de le débarrasser de l'aniline en excès; il se dissout lentement et en petite quantité dans l'eau, quand on élève la température. La liqueur filtrée laisse déposer, par refroidissement, des groupes de cristaux lamellaires blancs, opaques. Ils jaunissent au bout de quelque temps, même dans leur eau-mère, quand on les expose à l'oxygène de l'air. Quelquefois, ils se réunissent au fond du vase, formant des sphères constituées par des cristaux rayonnant autour d'un centre. Une fois séchés, ils sont brillants et doux au toucher, comme l'acide borique en paillettes; quand on les chauffe ils perdent de

(¹) SCHIFF, *loc. cit.*

(²) LACHOWICZ et BAUDROWSKI, *loc. cit.*

(³) *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 835; 1891.

l'aniline qui, à une température suffisamment élevée, s'enflamme et qui, par une calcination un peu prolongée, disparaît entièrement, entraînant avec elle l'acide sulfurique et laissant de l'oxyde de cadmium comme résidu. La composition de ces cristaux répond à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	28,49	28,43
SO ⁴	24,52	24,36
Aniline.....	46,99	47,21
	100,00	100,00

3. *Sulfate de magnésium et aniline.* — Quand, après avoir mélangé deux solutions alcooliques, l'une de sulfate de magnésium, l'autre d'aniline, on vient à élever la température, on voit se former des aiguilles soyeuses extrêmement fines, dont la composition peut être représentée par



	Trouvé.	Calculé.
Mg.....	7,81	7,84
SO ⁴	31,35	31,37
C.....	47,12	47,06
H.....	4,50	4,58
Az.....	9,17	9,15
	99,95	100,00

Quand on chauffe ces cristaux, ils commencent par perdre de l'aniline qui brûle bientôt, entraînant avec elle l'acide sulfurique, et il reste à la température du rouge un résidu de magnésie.

4. *Sulfates de nickel et de cobalt et aniline.* — Les sulfates de nickel et de cobalt donnent en s'unissant à l'aniline, le premier un sel vert clair, en très petits cristaux qui contiennent six molécules d'aniline pour une de sul-

fate : sa composition répond donc à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Ni.....	8,25	8,27
SO ⁴	13,53	13,46
C.....	60,55	60,59
H.....	5,96	5,90
Az.....	11,79	11,78
	99,98	100,00

Le second, le sulfate de cobalt, donne un composé moins riche en aniline qui renferme :



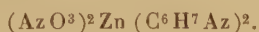
	Trouvé.	Calculé.
Co.....	11,13	11,19
SO ⁴	18,20	18,21
C.....	54,68	54,64
H.....	5,36	5,34
Az.....	10,59	10,62
	99,96	100,00

Le premier sel est une poudre cristalline vert pâle, qui brûle quand on élève sa température, l'aniline s'échappe, et il reste un résidu noir d'oxyde de nickel. Difficilement soluble dans l'eau, même chaude, insoluble dans l'alcool ce qui permet de le laver et d'enlever l'excès d'aniline qui le baigne au moment de sa préparation.

Le second sel est une poudre rose, formée par une infinité de très petits cristaux. Lavée à l'éther et séchée, elle perd sous l'influence de la chaleur son acide sulfurique et son aniline, en laissant comme résidu de l'oxyde de cobalt. Ce corps est peu soluble dans l'eau, sans être toutefois décomposé par elle; il est insoluble dans l'alcool. On peut les préparer tous deux en versant l'aniline dans une dissolution très concentrée des sulfates ou encore sur le sel lui-même pulvérisé, et en chauffant. Les cristaux se forment

par refroidissement dans le premier cas; dans le second cas, ils se forment spontanément au sein de l'aniline.

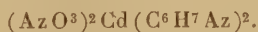
5. *Azotate de zinc et aniline.* — L'azotate de zinc dans des conditions analogues donne de petits cristaux disposés en houppes sur les parois du vase où se fait l'évaporation. Ces cristaux sont rayonnés autour de centres; ils sont opaques, blancs, jaunissent légèrement quand ils sont abandonnés à eux-mêmes. Ils ont une composition répondant à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Zn	17,30	17,33
C	38,46	38,40
H	3,75	3,73
Az	14,95	14,93
O	25,54 par diff.	25,61
	100,00	100,00

Ils sont solubles dans l'eau froide : en même temps on perçoit une odeur d'aniline; cette décomposition est plus rapide avec l'eau chaude. L'alcool les détruit en leur enlevant l'aniline, le sel métallique reste inattaqué : la chaleur leur fait perdre leur aniline et bientôt, s'enflammant, amène une vive déflagration.

6. *Azotate de cadmium et aniline.* — Quant on verse de l'aniline dans une dissolution d'azotate de cadmium, faite dans un mélange à parties égales d'eau et d'alcool, puis qu'on évapore la liqueur, on obtient de petits cristaux incolores, dont la composition peut être représentée par



	Trouvé.	Calculé.
Cd	26,50	26,54
C	34,15	34,12
Az	3,36	3,31
H	13,19	13,25
O	22,80 par diff.	22,78
	100,00	100,00

Sous l'action de la chaleur ces cristaux se décomposent ; ils perdent d'abord leur aniline qui brûle, puis l'azotate se décompose avec déflagration en laissant de l'oxyde de cadmium. Ils sont solubles dans l'eau qui, en même temps, les détruit : la dissolution chaude ne se trouble pas, mais l'aniline vient se rassembler en gouttelettes huileuses à la surface. L'éther ne les dissout pas, ce qui permet de les purifier.

7. *Azotate de magnésium et aniline.* — Le sel de magnésium, obtenu par la méthode générale, se présente sous forme de petits cristaux, incolores, transparents, qu'on peut sécher sur plaque poreuse ; ils deviennent opaques à leur surface avec le temps. Ils perdent leur aniline par élévation de température ; elle s'enflamme et après déflagration le résidu obtenu est de la magnésie en flocons extrêmement ténus.

Ils sont décomposés par l'eau chaude qui fait rassembler l'aniline en gouttes huileuses. L'alcool les détruit aussi. Leur composition, analogue à celle des corps précédents, peut se représenter par la formule



	Trouvé.	Calculé.
Mg.....	7,11	7,18
C.....	44,31	43,11
H.....	4,20	4,19
Az.....	16,68	16,76
O.....	27,70 par diff.	28,76
	100,00	100,00

On peut obtenir ce sel en cristaux volumineux en opérant l'évaporation de la liqueur avec une excessive lenteur : ils ont alors la forme d'octaèdres blanchâtres, transparents, mais devenant facilement opaques à leur surface, par perte d'aniline.

8. *Azotate d'argent et aniline.* — On sait que l'azotate d'argent se combine à l'ammoniaque, donnant un sel

étudié par Kane et Mitscherlich et auquel ils ont attribué la formule $\text{AzO}^3\text{Ag}(\text{AzH}^3)^2$.

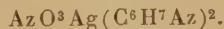
J'ai pu obtenir avec l'aniline un composé de formule analogue. Lorsqu'on met l'azotate d'argent, réduit en poudre, au contact de l'aniline, on constate qu'au bout de peu de temps la matière devient pâteuse et fait prise en se colorant très légèrement en brun. Si on abandonne à elle-même la réaction, elle se continue, la matière s'échauffe, une réduction s'opère, la masse entière devient noire. Si l'on veut éviter une trop complète réduction, il faut opérer dans un mélange réfrigérant. Dans ces conditions, après un certain temps, la masse entière s'est durcie, et il est aisé de constater qu'elle est constituée par un amas de petits cristaux enchevêtrés, emprisonnant entre eux l'aniline non entrée en combinaison. Le produit est alors écrasé et séché entre deux plaques de porcelaine. On la met en solution dans l'eau qu'on chauffe légèrement : on voit une réduction partielle, les parois du vase s'argentent, mais si l'on a soin de ne pas dépasser la température de 25° ou 30° et si l'on opère rapidement, en filtrant la liqueur sur-nageante, par refroidissement, on obtient quelques cristaux, parfaitement transparents, durs, légèrement jaunes, se présentant sous forme de petits prismes de quelques millimètres de long. Ils s'altèrent au bout de quelques jours en devenant noirs à leur surface, même quand ils sont conservés dans l'obscurité absolue.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau froide, sans décomposition, et j'ai dit tout à l'heure que l'eau chaude les détruisait.

Il se forme un dépôt d'argent sur les parois du vase. Ce dépôt peut être parfaitement régulier, avec quelques précautions; et, par ce procédé, on peut arriver à argenter un ballon de façon à obtenir un miroir parfait : on prendra ces cristaux qu'on mettra en solution dans l'eau froide, et l'on élèvera la température du liquide au bain-

marie : toute la paroi se trouvant portée en même temps à la même température, la réduction s'opérera partout à la fois et le dépôt d'argent s'effectuera d'une façon uniforme.

La formule de ces cristaux est analogue à celle du sel qu'on obtient par la combinaison de l'azotate d'argent avec l'ammoniaque. On peut en représenter la composition par



	Trouvé.	Calculé.
Ag.....	30,36	30,33
C.....	40,49	40,44
H.....	3,95	3,93
Az.....	11,71	11,79
O.....	13,49 par diff.	13,51
	100,00	100,00

9. *Sulfate d'argent et aniline.* — Le sulfate d'argent se combine à l'aniline quand ils sont mis en contact : il y a élévation de température et la masse brunit par suite d'une réduction du sulfate à l'état d'argent métallique. Si l'on empêche cette élévation de température on peut obtenir la combinaison à l'état cristallisé.

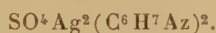
On met en suspension dans de l'alcool refroidi des cristaux de sulfate d'argent réduits en poudre, et l'on ajoute goutte à goutte l'aniline ; on constate alors que le solide se prend en masse en augmentant considérablement de volume ; au microscope, cette masse est constituée par un enchevêtrement de cristaux blancs. On sèche la masse sur une plaque poreuse. On la projette dans de l'eau bouillante, ce qui amène sa dissolution, en même temps qu'une réduction partielle qui argente les parois du vase où l'on fait l'opération. Le liquide devient brun en même temps. Si l'on filtre rapidement, par refroidissement on obtient des cristaux constitués par de très fines aiguilles jaunâtres, pouvant atteindre jusqu'à un centimètre de long.

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, et sans

décomposition. La chaleur amène une réduction en présence de l'eau. L'alcool les décompose en leur enlevant l'aniline, facilement reconnaissable à son odeur. Il reste des aiguilles opaques, blanches, constituées par le sulfate d'argent resté inattaqué; l'alcool surnageant devient laiteux; si l'on filtre, il passe incolore, laissant sur le filtre le sulfate d'argent provenant de la décomposition.

Ces aiguilles sont presque inaltérables à l'air confiné, elles brunissent un peu à la lumière. A l'air libre, à la longue, elles perdent de l'aniline et cette perte est totale, au bout de peu de temps, à la température de 100° . Le sulfate d'argent, à cette température, étant inattaqué, on pourrait se servir de cette propriété pour faire leur analyse.

Leur composition répond à la formule



Par perte de poids à 100° .	Trouvé.	Calculé.
SO^4Ag^2	62,68	62,64
Aniline.....	37,45	37,36
	100,13	100,00

L'analyse complète m'a donné

	Trouvé.	Calculé.
Ag.....	43,35	43,47
SO^4	19,25	19,27
C.....	28,96	28,91
H.....	2,81	2,82
Az.....	5,67	5,63
	100,00	100,00

10. *Acétate d'argent et aniline.* — Lorsqu'on verse de l'aniline sur de l'acétate d'argent, il y a dissolution du solide, mais en même temps réduction, car le liquide devient noir et, au bout de quelque temps, le vase se trouve argenté, une boue noire le tapisse intérieurement.

Le même phénomène se passe, mais il est beaucoup plus lent, lorsque l'on met en suspension l'acétate d'argent dans l'alcool refroidi et qu'on ajoute l'aniline goutte à goutte. On voit l'acétate disparaître et l'on obtient une liqueur limpide; mais elle noircit au bout de peu de temps et, si l'on active l'évaporation pour obtenir la cristallisation de la liqueur, la réduction augmente aussi, et c'est au milieu de cette boue noire tapissant les parois qu'on peut apercevoir quelques cristaux en trop petite quantité pour pouvoir faire leur analyse. Ce sont de très fines aiguilles. La réduction de l'acétate d'argent par l'aniline est immédiate à chaud.

G. — Sels halogènes et toluidines.

Les toluidines comme l'aniline se combinent aux sels halogènes du cadmium, du zinc et d'un certain nombre d'autres métaux.

Wohl ⁽¹⁾ décrit une combinaison de l'orthotoluidine avec l'iodure de zinc. Lippmann et Wortmann ⁽²⁾ étudièrent en 1879 le composé résultant de l'action de l'orthotoluidine sur le chlorure de cobalt ainsi que l'action de la paratoluidine sur les sels halogènes du nickel et du cobalt.

O. Klein ⁽³⁾ unit la paratoluidine et l'orthotoluidine avec le bromure et l'iodure de mercure.

Dans une étude sur le mode d'action de diverses bases organiques, telles que la toluidine, la strychnine, la quinine sur le chlorure de zinc, R. Græffinghoff ⁽⁴⁾ avait indiqué une combinaison de chlorure de zinc avec l'orthotoluidine.

Lachowicz et Baudrowski ⁽⁵⁾ donnèrent de leur côté la

(1) WOHL, *Archive der Pharmacie*, t. CXCVIII, p. 201; 1872.

(2) LIPPMANN et WORTMANN, *loc. cit.*

(3) O. KLEIN, *Deutsche Chemische Gesellschaft*, t. XIII, p. 834; 1881.

(4) R. GRÆFFINGHOFF, *J. für praktische Ch.*, t. XCV, p. 221; 1865.

(5) LACHOWICZ et BAUDROWSKI, *loc. cit.*

formule d'un sel résultant de la combinaison de deux molécules de paratoluidine avec ce même chlorure.

Les deux toluidines : l'orthotoluidine (C^7H^9Az) α , et la paratoluidine (C^7H^9Az) β , se combinent aux sels haloïdes du cadmium, au bromure de zinc, ainsi qu'au chlorure de magnésium.

Un mode de préparation générale de ces corps, consiste à faire une dissolution aqueuse concentrée des sels considérés et à l'étendre d'alcool, d'environ une fois son volume. On verse ensuite la base, elle-même en solution alcoolique; au premier moment on n'aperçoit aucun phénomène; mais, si l'on agite fortement, on voit des flocons légers parsemer le liquide, qui vont en augmentant de nombre si l'on continue à agiter, et qui bientôt emplissent le tout. Si l'on élève alors la température, on obtient une dissolution complète : le refroidissement laisse déposer les cristaux.

1. *Bromure de zinc et orthotoluidine.* — Le mode de préparation générale fournit un sel qui se présente sous forme d'écaillés blanches, constituées par une agglomération de petites aiguilles légères, juxtaposées, rayonnées autour de centres. Leur composition répond à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Zn.. .. .	14,76	14,80
Br	36,41	39,44
C	38,36	38,27
H	4,14	4,10
Az	6,45	6,39
	100,06	100,00

Ce sel est soluble dans l'eau chaude; quand on laisse tomber une de ces paillettes sur l'eau chaude, il se forme autour d'elle une gaine de vapeur de toluidine qui l'em-

pêche d'être mouillée; elle prend alors un mouvement de giration analogue à celui que prennent les grains de camphre dans les mêmes conditions. Cette perte de toluidine s'accroît avec la température : elle m'a même engagé à étudier la dissociation de ce corps (*voir* p. 73). L'alcool dissout facilement ce composé, et en grande quantité, quand il est tiède. Par refroidissement, d'une solution alcoolique saturée, on obtient une masse complètement solidifiée par les aiguilles du corps solide, emprisonnant tout le liquide entre elles. Ces aiguilles sont disposées en houppes autour de centres, s'enchevêtrant l'une dans l'autre.

2. *Bromure de zinc et paratoluidine.* — La paratoluidine est employée en solution alcoolique saturée; le corps obtenu est constitué par de très fines et courtes aiguilles, ce qui donne au sel l'apparence d'une poudre cristalline très légère; leur composition répond à une formule identique à celle du composé fourni par son isomère :



	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	14,78	14,80
Br.....	36,43	36,44
C.....	38,32	38,27
H.....	4,03	4,10
Az.....	6,35	6,34
	99,91	100,00

Soluble dans l'alcool, surtout à chaud, ce corps est très peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude. La chaleur enflamme la paratoluidine qui s'échappe quand la température est devenue suffisante pour la vaporiser. Il reste de l'oxyde de zinc.

3. *Chlorure de cadmium et orthotoluidine.* — Le composé obtenu par la méthode précitée se montre sous la forme de grumeaux blancs qui s'écrasent facilement, don-

nant au toucher l'impression de farine : ce sont de microscopiques cristaux agglomérés en houppes. Leur formule est la suivante :



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	28,15	28,11
Cl.....	17,90	17,88
C.....	42,35	42,31
H.....	4,50	4,53
Az.....	7,19	7,17
	100,09	100,00

Décomposables par la chaleur qui leur enlève leur base, cette dernière s'enflamme à une température suffisamment élevée; ces cristaux sont solubles dans l'eau froide en très petite quantité, davantage dans l'eau chaude, et en quantité considérable dans l'alcool, d'où ils peuvent cristalliser en longues aiguilles par refroidissement.

4. *Chlorure de cadmium et paratoluidine.* — Ce corps se présente sous la forme d'une poudre très légère, formée par des aiguilles microscopiques teintées de jaune, coloration qu'ils prennent à la longue et à l'air; sa formule est :



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	28,17	28,11
Cl.....	17,85	17,88
C.....	42,25	42,31
H.....	4,51	4,53
Az.....	7,15	7,17
	99,93	100,00

Cette poudre n'est pas soluble dans l'eau, même chaude, à la surface de laquelle elle s'étend en nappe continue sans en être mouillée; l'alcool, au contraire, la dissout

très facilement. La chaleur en chasse les vapeurs de paratoluidine, laissant un résidu d'oxyde de cadmium après combustion.

5. *Bromure de cadmium et ortholuidine*. — Le composé obtenu par la méthode générale, s'offre sous l'apparence d'une poudre très légère, constituée par de très petits cristaux en aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude qui les décompose légèrement en même temps, car on perçoit l'odeur de la toluidine : ils possèdent eux aussi une tension de dissociation sensible à la température de 100°. Leur composition est la suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	23,12	23,04
Br.....	32,96	32,92
C.....	34,60	34,56
H.....	3,73	3,70
Az.....	5,69	5,78
	100,10	100,00

Ce qui permet de leur attribuer la formule :



6. *Bromure de cadmium et paratoluidine*. — Le composé obtenu en traitant la solution alcoolique de bromure de cadmium par une solution alcoolique de paratoluidine, se montre sous forme de petits cristaux en aiguilles, de quelques millimètres de longueur, légèrement teintés de jaune, coloration qu'ils prennent à la longue. Ils sont insolubles dans l'eau même chaude; solubles dans l'alcool sans décomposition. La chaleur les détruit en chassant la toluidine, et en l'enflammant ensuite quand la température est devenue suffisante. Il reste un résidu d'oxyde de cadmium.

Leur formule est la suivante :



qu'on peut tirer de leur composition :

	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	23,07	23,04
Br.....	32,95	32,92
C.....	34,64	34,56
H.....	3,72	3,70
Az.....	5,74	5,78
	100,12	100,00

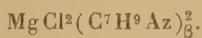
7. *Chlorure de magnésium et orthotoluidine.* — En opérant comme il a été indiqué au mode de préparation générale, on obtient la combinaison du chlorure de magnésium et de l'orthotoluidine sous forme de très fines aiguilles, blanches, soyeuses, dont la composition correspond à la formule suivante :



	Trouvé.	Calculé.
Mg.....	7,81	7,78
Cl.....	22,86	22,97
C.....	54,42	54,37
H.....	5,80	5,82
Az.....	8,99	9,06
	99,88	100,00

Ces cristaux sont solubles dans l'eau, sans décomposition apparente à froid ou à chaud, quoique la liqueur laisse échapper l'aniline mêlée à la vapeur aqueuse et qu'on la perçoive à l'odeur. La décomposition se fait à une température relativement basse, à l'air libre. Le corps fond, l'aniline s'échappe en vapeurs qui s'enflamment, laissant finalement un résidu de magnésie.

8. *Chlorure de magnésium et paratoluidine.* — Le sel résultant de la combinaison de ces deux corps a pour formule :



	Trouvé.	Calculé.
Mg.....	7,86	7,78
Cl.....	22,81	22,97
C.....	54,39	54,37
H.....	5,89	5,82
Az.....	8,95	9,06
	99,90	100,00

Les cristaux ainsi formés sont plus secs et plus durs que ceux résultant de la combinaison du chlorure de magnésium avec l'orthotoluidine. Ils sont incolores au moment où ils viennent d'être préparés, et se teignent légèrement en jaune avec le temps. La chaleur a sur eux une action analogue à celle que nous avons déjà étudiée pour le sel précédent.

D. — Sels oxygénés et toluidines.

Comme l'ammoniaque et l'aniline, les toluidines peuvent se combiner à divers sels oxygénés; action qui n'avait point encore été étudiée, aucune combinaison de ce genre n'ayant, à ma connaissance, encore été signalée.

Cette propriété complète l'analogie entre ces amines et l'ammoniaque.

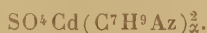
1. *Sulfate de cadmium et orthotoluidine.* — Le sulfate de cadmium est mis en solution dans l'eau; la toluidine en solution dans l'alcool. On verse l'une dans l'autre; on ajoute assez d'alcool pour amener la disparition totale de la toluidine qui s'est réunie en gouttelettes. On agite alors vivement la liqueur. Elle se trouble peu à peu et se trouve remplie de flocons cristallins, résultat de la combinaison des deux corps. On filtre alors et on lave à l'alcool. On obtient ainsi sur le filtre une poudre qui est constituée par un fouillis d'aiguilles microscopiques, dont la composition répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	26,59	26,54
SO ⁴	22,76	22,74
C.....	39,78	39,81
H.....	4,22	4,26
Az.....	6,72	6,65
	100,07	100,00

Ces aiguilles sont blanches, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante; mais cette dissolution demande un temps très long. Elles ne sont pas solubles dans l'alcool. La chaleur décompose ce corps en faisant partir la toluidine; à température plus élevée elle s'enflamme et, entraînant l'acide sulfurique, il reste un résidu d'oxyde de cadmium.

2. *Sulfate de cadmium et paratoluidine.* — Le sulfate de cadmium est mis en solution très concentrée dans l'eau; la paratoluidine est mise en contact avec le sel sous forme de dissolution alcoolique. Il se forme immédiatement un précipité blanc, lourd, qui disparaît entièrement quand on élève la température. On filtre et, par refroidissement, sur les parois du vase, on obtient des groupements cristallins hémisphériques, rayonnant autour de centres disséminés sur la surface du vase. Ces houppes, dures, sont formées de concrétions d'aiguilles opaques très fines, et constituant le composé :

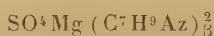


	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	26,55	26,54
SO ⁴	22,77	22,74
C.....	39,86	39,81
H.....	4,29	4,26
Az.....	6,71	6,65
	100,18	100,00

Insolubles dans l'eau, peu dans l'eau alcoolisée, mais

bien davantage dans ce liquide chauffé, ces aiguilles blanches, opaques, sont altérables à l'air libre et se teignent en brun. La chaleur les décompose en leur faisant perdre peu à peu la base qui peut arriver à s'enflammer et, à l'état de vapeur, entraînant l'acide sulfurique du sel, laisse un résidu d'oxyde de cadmium.

3. *Sulfate de magnésium et paratoluidine*. — La paratoluidine est versée à l'état de dissolution alcoolique dans une solution concentrée de sulfate de magnésium. Au premier moment on n'observe aucun changement, mais, par élévation de température, la liqueur se trouble; on filtre, et après refroidissement, on voit, sur les parois, quelques cristaux disposés en feuilles de fougère, et formés d'aiguilles microscopiques, opaques, blanches, qui ont pour formule :



	Trouvé.	Calculé.
Mg.....	7,22	7,18
SO ⁴	28,77	28,74
C.....	50,32	50,29
H.....	5,41	5,39
Az.....	8,35	8,40
	100,07	100,00

Ces cristaux sont extrêmement peu solubles dans l'eau davantage dans l'alcool et, comme ceux précédemment étudiés, décomposables dans les mêmes conditions par la chaleur, quoique à température plus élevée.

4. *Sulfate d'argent et orthotoluidine*. — Le sulfate d'argent est mis au contact de l'orthotoluidine; on constate, au bout de quelques jours, que la combinaison s'est effectuée; la matière a augmenté de volume; elle est constituée alors par de petits cristaux feutrés qu'on peut sécher entre deux plaques poreuses. Le sulfate d'argent a fixé deux molécules de base, donnant naissance au composé

$\text{SO}^4 \text{Ag}^2 (\text{C}^7 \text{H}^9 \text{Az})_2^2$ se rapprochant, par sa constitution, du composé analogue donné par l'aniline.

	Trouvé.	Calculé.
Ag.....	41,10	41,06
SO ⁴	18,22	18,25
C.....	31,90	31,93
H.....	3,40	3,42
Az.....	5,30	5,34
	99,92	100,00

Ce corps est décomposé par l'eau chaude, moins facilement toutefois que le composé analogue de l'aniline, dont il s'écarte par cette propriété. La chaleur le décompose en chassant la toluidine en même temps qu'il y a réduction dans la masse, qui brunit.

5. *Azotate d'argent et orthotoluidine.* — Si l'on verse sur l'azotate d'argent, finement pulvérisé, de la toluidine, en ayant soin d'agiter constamment, on constate une élévation notable de température, en même temps que la matière fait prise avec le liquide. Mais cette élévation de température amène en même temps la réduction du composé formé. On peut l'éviter en grande partie en faisant la réaction dans un mélange réfrigérant. On s'aperçoit alors, au bout d'un certain temps, que la matière est constituée par une masse de cristaux microscopiques. On les dissout dans l'eau alcoolisée chaude; on filtre rapidement et l'on obtient par refroidissement de petites aiguilles fines, incolores, dont la composition peut être représentée par la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Ag.....	28,10	28,12
C.....	43,85	43,80
H.....	4,60	4,65
Az.....	10,85	10,93
O.....	12,60 par diff.	12,50
	100,00	100,00

Cette composition rapproche ce corps du composé analogue donné par l'aniline.

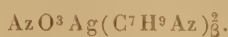
Il est soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude qui ne lui fait subir de décomposition qu'au bout d'un temps assez long. L'argenture du tube dans lequel on le soumet à l'ébullition, en solution dans l'eau, n'est obtenue qu'au bout de plusieurs minutes. Cette action le différencie du composé analogue de l'aniline, pour lequel la réduction est effectuée instantanément dans l'eau tiède.

6. *Azotate d'argent et paratoluidine*. — La paratoluidine est mise en dissolution dans l'alcool. On ajoute l'azotate d'argent préalablement réduit en poudre fine. Immédiatement, on voit la masse augmenter de volume, tout en restant absolument blanche : il n'y a pas de réduction, elle ne commence qu'au bout d'un temps assez long, quelques heures.

Le liquide surnageant devient rouge sang, les parois du vase sont argentées, une boue noire se dépose au fond. Mais avant cette réduction, si l'on a séché la matière, entre des plaques poreuses, on constatera qu'elle est formée d'une masse de fins cristaux incolores, légers, très brillants, tabulaires. Même dans l'obscurité au bout de quelques heures, il y a noircissement; cette altération est très rapide à la lumière solaire directe.

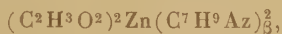
Ces cristaux sont très peu solubles dans l'eau froide; leur dissolution s'effectue à l'ébullition, mais en même temps il y a réduction, et une couche d'argent miroitant se dépose à la surface du tube où se fait la réaction.

Leur composition est représentée par la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Ag.....	28,14	28,12
C.....	43,86	43,80
H.....	4,68	4,65
Az.....	10,90	10,93
O.....	12,42 par diff.	12,50
	100,00	100,00

7. *Acétate de zinc et paratoluidine.* — L'acétate de zinc est pris à l'état de dissolution moyennement concentrée (dissolution saline étendue du tiers de son volume d'eau). On y verse la paratoluidine en solution alcoolique, et l'on agite pour favoriser le mélange. Si l'on abandonne le tout, quelques jours après, on le trouve pris en masse; c'est la paratoluidine qui a repris l'état solide. On ajoute alors goutte à goutte de l'alcool pour redissoudre exactement ce précipité et l'on évapore. On obtient ainsi une cristallisation en fines aiguilles, très fragiles; à la surface on aperçoit des cristaux formant éventail. On les recueille, on les sèche sur une plaque poreuse; c'est un composé ayant pour formule :



comme le montre la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	16,35	16,37
C.....	54,45	54,40
H.....	6,12	6,05
Az.....	7,10	7,06
O.....	15,98 par diff.	16,12
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, la chaleur les décompose facilement, amenant la combustion de toute la matière et laissant un résidu d'oxyde de zinc.

E. — Xylidines et sels haloïdes.

En 1879, étudiant l'action de l'aniline et de ses homologues supérieurs sur les sels de nickel et de cobalt, Lippmann et Wortmann (1) citèrent un composé du chlorure de cobalt avec la métaxylidine.

(1) LIPPMANN et WORTMANN, *Deutsche ch. Gesell.*, t. XI, *loc. cit.*

Il faut aller jusqu'en 1888 pour trouver dans un travail de MM. Lachowicz et Baudrowski ⁽¹⁾ sur les combinaisons des métaux lourds avec quelques bases organiques, une combinaison du chlorure de zinc et de la métaxylidine.

J'ai combiné, pour ma part, la xylidine aux sels halogénés de divers métaux; et, genre de combinaisons qui n'avait point encore été réalisé, j'ai pu obtenir l'union de la xylidine avec certains sels oxygénés.

Tous ces composés de la xylidine avec les sels halogénés du zinc et du cadmium ont été obtenus sensiblement dans les mêmes conditions : j'indiquerai donc leur mode de préparation générale.

Le sel est mis en dissolution dans l'alcool, puis, étendu d'eau au tiers de son volume environ. La base, peu soluble dans l'eau, est mise elle-même en dissolution alcoolique étendue. On réunit les deux liqueurs, la seconde étant versée dans la première, et l'on ajoute de l'alcool s'il n'y en a pas assez, pour dissoudre toute la xylidine, ce que l'on reconnaît à la disparition des gouttelettes qui s'étaient rassemblées après le mélange. Le sel se précipite alors, soit naturellement, soit après agitation. Dans tous les cas il y a augmentation notable de température et cette élévation n'est pas due au mélange de l'alcool avec l'eau, car on peut opérer par comparaison avec des dilutions égales d'eau et d'alcool, et l'élévation est toujours plus considérable dans le premier cas que dans le second.

1. *Bromure de zinc et métaxylidine.* — On obtient par la méthode générale indiquée, un précipité blanc cristallisé immédiat, constitué par une infinité d'aiguilles très fines, très brillantes, solubles en totalité quand on élève la température. Par refroidissement, toute la liqueur se prend en une masse feutrée cristalline qui, séchée par compression entre des feuilles de papier buvard, fournit

(1) LACHOWICZ et BAUDROWSKI, *Mon. f. Ch.*, t. IX, *loc. cit.*

un composé qui répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	13,96	13,91
Br.....	34,30	34,26
C.....	41,02	41,11
H.....	4,69	4,71
Az.....	5,97	6,01
	99,94	100,00

Il se présente sous forme d'une poudre blanche, tellement sont petites les aiguilles microscopiques qui le constituent. Il perd de la xylidine par élévation de température. Il n'est pas soluble dans l'eau, du moins sensiblement, mais l'est bien davantage dans l'alcool tiède.

2. *Iodure de zinc et métaxylidine.* — Dans le cas de ce sel, la méthode générale semble ne rien donner : le précipité n'est pas immédiat, il ne se forme même pas si l'on ne prend pas la précaution d'agiter très énergiquement le mélange des deux solutions.

Le composé obtenu, qui a pour formule :



a l'apparence d'une poudre cristalline très légère, un peu teintée en jaune, coloration qui augmente avec l'exposition à l'air libre et à la lumière. Non soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool tiède.

La composition qui justifie sa formule est la suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	11,61	11,58
I.....	45,30	45,27
C.....	34,18	34,22
H.....	3,87	3,91
Az.....	5,00	5,02
	99,96	100,00

Les composés du cadmium que je vais maintenant décrire se distinguent des précédents, par leur apparence soyeuse et nettement cristalline; ce sont des houppes de cristaux très légers, et absolument blancs, inaltérables à la lumière.

3. *Chlorure de cadmium et métaxylydine*. — Le procédé général de préparation est applicable; le corps obtenu a pour formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	26,39	26,35
Cl.....	16,65	16,70
C.....	45,16	45,17
H.....	5,19	5,17
Az.....	6,68	6,61
	100,07	100,00

Il est peu soluble dans l'eau froide et davantage dans l'eau bouillante; la chaleur le décompose et lui fait perdre sa base. Cette perte est déjà notable à la température ordinaire, car il répand une odeur nettement perceptible de xylidine.

4. *Bromure de cadmium et métaxylydine*. — Ici encore, en appliquant le mode de préparation générale, on obtient la combinaison cherchée. Le produit obtenu est spécialement soyeux et léger. Soluble dans l'eau chaude sans décomposition, mais en petite quantité, l'alcool en dissout bien davantage, surtout à chaud. Sa formule est la suivante :



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	21,83	21,89
Br.....	31,18	31,12
C.....	37,39	37,35
H.....	4,36	4,28
Az.....	5,42	5,46
	100,18	100,00

L'action de la chaleur sur ce composé, est la même que sur le composé chloruré : perte de xylidine, inflammation par élévation de température et enfin décomposition complète.

5. *Iodure de cadmium et métaxyldine.* — Dans le cas du sel de cadmium, on peut se dispenser d'employer des liqueurs alcooliques : la solubilité du composé dans l'eau, déjà notable à froid, est bien plus considérable à chaud ; si donc on fait l'opération sur de grandes masses, deux litres environ d'eau qui contiennent quelques grammes de xylidine en solution à l'ébullition, et qu'on mélange avec le même volume d'eau contenant une quantité comparable d'iodure de cadmium, si l'on ne voit rien à cette température, par refroidissement du moins, on obtient une masse cristalline disséminée dans tout le liquide, l'emprisonnant entre les innombrables et fins cristaux, qui rayonnent autour d'une multitude de centres, disséminés dans toute la masse.

Essorés et séchés, ils ont pour formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	18,40	18,42
I.....	41,70	41,77
C.....	31,50	31,58
H.....	3,64	3,61
Az.....	4,56	4,62
	99,16	100,00

La chaleur les décompose, comme les sels précédents du même métal : il y a d'abord départ de la base, puis son inflammation, et enfin destruction totale.

F. — Sels oxygénés et xylidine.

1. *Sulfate de cadmium et métaxyldine.* — Le sulfate de cadmium est mis en solution saturée à l'ébullition ; on y verse une solution de xylidine chaude dans l'alcool et

l'on agite fortement; par refroidissement, en même temps que par évaporation, on voit se déposer une quantité de fines masses blanches qui se fixent sur la paroi du vase où se fait l'évaporation. On filtre et l'on sèche; on obtient alors une poudre en grumeaux, qui, pulvérisée et examinée au microscope, est constituée par de très petites aiguilles blanches, sèches et dures, dont la formule est :



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	24,95	24,88
SO ⁴	21,38	21,33
C.....	42,69	42,66
H.....	4,91	4,88
Az.....	6,29	6,25
	100,12	100,00

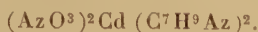
Presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool froid, ce corps est notablement plus soluble dans l'eau et l'alcool chauds.

Comme tous les corps analogues, la chaleur amène sa décomposition par perte de base d'abord, puis par son inflammation et la réduction du sulfate; on a finalement un résidu d'oxyde de cadmium.

On peut aussi préparer ce composé en versant, dans une dissolution alcoolique de xylidine, la poudre obtenue en pulvérisant le sulfate de cadmium; la matière foisonne bientôt, augmente considérablement de volume; elle est alors constituée par un amas de fines aiguilles, qu'il suffit de laver à l'alcool pour les débarrasser de l'excès de xylidine.

2. *Azotate de cadmium et métaxylidine.* — L'azotate de cadmium en solution aqueuse, concentrée, chaude, est traité par un excès de xylidine en solution alcoolique. Par refroidissement et évaporation, la masse se prend presque entièrement en petits cristaux brillants, plats, ayant, avec une légère teinte jaunâtre, l'apparence de

l'iodure de cadmium. Ils ont pour formule :

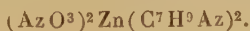


	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	23,58	23,43
C.....	40,22	40,17
H.....	4,56	4,60
Az.	11,66	11,71
O.....	20,08 par diff.	20,09
	100,00	100,00

Ces cristaux sont solubles dans l'eau, qui les décompose en même temps. Une grosse goutte huileuse se rassemble au fond du vase. On perçoit en même temps une forte odeur de xylidine, surtout avec l'eau chaude.

La chaleur les décompose aussi : ils commencent à fondre en une masse brune qui s'enflamme bientôt et tout à coup déflagre très vivement en donnant un résidu brun pulvérulent d'oxyde de cadmium.

3. *Azotate de zinc et xylidine.* — L'azotate de zinc en solution aqueuse est mis en contact avec de la xylidine : cette dernière se rassemble en une couche huileuse à la surface de la solution. Si l'on abandonne à elle-même cette réaction pendant longtemps, un mois et davantage, à la surface de séparation, on voit se former des cristaux qui pénètrent peu à peu toute la masse de la xylidine, et l'on peut alors recueillir un corps dont la composition répond à la formule :

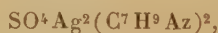


	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	15,16	15,08
C.....	44,60	44,54
H.....	5,19	5,10
Az.....	2,91	12,99
O.....	22,14 par diff.	22,29
	100,00	100,00

Ces cristaux, secs, durs, ressemblent à des octaèdres ; ils sont solubles dans l'eau sans décomposition, non solubles dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, sans fondre, ils s'enflamment quand les vapeurs de xylidine, s'échauffant, s'échappent en assez grande abondance ; puis tout à coup ils déflagrent avec une flamme très brillante.

4. *Sulfate d'argent et métaxyldine.* — La xylidine est versée sur la poudre obtenue en pulvérisant le sulfate d'argent ; il y a une réduction partielle, trahie par un changement de teinte : la couleur devient plus foncée. On abandonne le tout et, au bout de quelques jours, on peut constater que la surface du liquide surnageant qui a été versé en excès, est recouverte d'une croûte cristalline formant comme une carapace, constituée par des plaques de très fins cristaux rayonnant autour de divers centres. Si l'on enlève cette croûte et qu'on la sèche sur une plaque poreuse, on obtient une masse de très légères aiguilles soyeuses, blanches. Elles brunissent légèrement à l'air. Elles sont insolubles dans l'eau, qui les décompose. L'alcool fait de même en leur enlevant la base constituante, et la liqueur devient laiteuse. Une faible élévation de température les décompose aussi, chassant la xylidine, qui peut s'enflammer à température suffisamment élevée.

Leur composition répond à la formule :



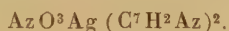
les rapprochant ainsi des composés du sulfate d'argent obtenus avec l'aniline et la toluidine.

	Trouvé.	Calculé.
Ag.....	39,04	38,98
SO ⁴	17,39	17,32
C.....	14,69	34,65
H.....	4,01	3,97
Az.....	5,03	5,08
	100,16	100,00

5. *Azotate d'argent et métaxylidine.* — L'azotate d'argent pulvérisé mis au contact de la métaxylidine fait prise, en augmentant de volume. Si l'on abandonne la réaction à elle-même, on retrouve plus tard la matière qui a considérablement foisonné et qui es talors constituée par un amas de petits cristaux disposés en houppes, et brillants. On exprime entre deux plaques poreuses l'excès de xyloidine et l'on obtient ainsi la matière cristallisée et sèche. Si l'on veut obtenir ces cristaux en longues aiguilles, on peut mettre la matière obtenue en solution dans l'eau tiède et filtrer, puis, laisser lentement refroidir le liquide. Il y a réduction partielle avec le temps, la liqueur brunit, mais on obtient sur les parois du vase de longs cristaux blancs, en même temps que la réduction a laissé déposer sur la paroi une mince couche d'argent miroitant. Ces cristaux sont un peu solubles dans l'eau froide; dans l'eau chaude, la réduction est complète, le tube où l'on fait la dissolution est argenté. L'alcool décompose la matière en en séparant la base.

Ce corps est détruit par la chaleur; il devient rapidement noir à la lumière. Avec le temps, cette transformation a néanmoins lieu dans l'obscurité complète.

Sa composition, analogue à celle des corps formés par l'aniline et la toluidine, peut être représentée par la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Ag.....	26,18	26,21
Az.....	45,58	46,60
C.....	5,31	5,34
H.....	10,09	10,19
O.....	11,84 par diff.	11,66
	100,00	100,00

G. — Bases substituées et sels haloïdes.

On pouvait se demander si cette propriété de se combiner aux sels métalliques appartenait aux bases organiques proprement dites seules, ou bien si, ayant substitué dans le noyau benzénique plusieurs groupements étrangers, la propriété subsisterait. On sait que les ammoniacs substitués donnent des composés analogues à ceux que donne l'ammoniaque (Jarry, Bonnefoi) avec les sels métalliques.

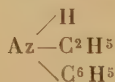
M. Delépine avait étudié certains de ces composés ⁽¹⁾ avec l'hexaméthylène diamine et le carbonate d'argent.

J'ai pu, avec quelques sels qui m'avaient servi dans les expériences précédentes, préparer des composés nouveaux.

1. *Chlorure de cadmium et monoéthylaniline.* — En agitant longtemps une dissolution aqueuse de chlorure de cadmium concentrée, avec une dissolution alcoolique de monoéthylaniline, on obtient un précipité qui augmente de plus en plus par l'agitation. Sur les parois se déposent bientôt de petites houppes cristallines d'un composé de formule



La monoéthylaniline a effectivement pour formule brute $\text{C}^8 \text{H}^{11} \text{Az}$: c'est ainsi un isomère de la xylidine; mais, développée, sa constitution est représentée par le schéma :



qui montre sa relation avec l'ammoniaque



⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. II; 1894.

L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	26,31	26,35
Cl.....	16,62	16,70
C.....	45,22	45,17
H.....	5,12	5,17
Az.....	6,59	6,61
	99,86	100,00

Ce corps brillant est légèrement teinté de brun ; il est décomposé par l'eau en même temps qu'il s'y dissout : on perçoit une forte odeur du corps volatil qui s'échappe.

L'action de la chaleur sur lui est analogue à celle déjà maintes fois constatée : perte de base, d'abord, ensuite inflammation et décomposition totale à une température suffisamment élevée.

2. *Bromure de cadmium et monoéthylaniline.* — Les conditions de formation de ce composé sont identiques à celles du corps précédent, ses propriétés sont les mêmes : il en est jusqu'à l'apparence qui n'en diffère pas. L'action de la chaleur est semblable, seule l'eau paraît ne pas se comporter de la même façon. Tandis que tout à l'heure la solution se faisait difficilement, dans ce cas la solution est plus acile, accompagnée toutefois de l'odeur qui trahit une décomposition partielle.

La composition du sel obtenue :

	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	21,85	21,79
Br.....	31,02	31,12
C.....	37,09	37,35
H.....	4,22	4,28
Az.....	53,4	5,46
	99,61	100,00

conduit à la formule suivante :



3. *Iodure de cadmium et monoéthylaniline.* — Même

préparation que pour les sels halogénés précédents, mais le composé, ici, ressemble au sel de cadmium qui lui a donné naissance; il est cristallisé en tablettes brillantes extrêmement petites. Sa composition répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	18,36	18,42
I.....	41,79	41,77
C.....	31,64	31,58
H.....	3,76	3,61
Az.....	4,57	4,62
	<u>100,12</u>	<u>100,00</u>

Ce sel est beaucoup plus soluble que les sels formés par les chlorures et bromures de cadmium, sa décomposition par la chaleur est aussi plus facile.

H. — Bases substituées et sels oxygénés.

Je n'ai pu réussir à obtenir de combinaison de cette base et des sels oxygénés; seul l'azotate d'argent s'est combiné, donnant le composé suivant :

Azotate d'argent et monoéthylaniline. — L'azotate d'argent en solution alcoolique est refroidi très énergiquement; on y verse goutte à goutte la base en agitant constamment. La réduction se fait partiellement au bout d'un certain temps, même à cette basse température. La réduction devient plus complète lorsqu'on laisse la température s'élever et la liqueur devient noire. Mais si l'on active l'évaporation, au milieu de l'enduit boueux noir qui tapisse les parois et qui est formé d'argent réduit, on aperçoit de petits cristaux jaunâtres transparents ayant la forme de tablettes rectangulaires, et qui résultent de la combinaison de ces deux corps.

Leur formule est la suivante :



Elle est analogue à celle déjà trouvée pour la combinaison anilique, se rapprochant ainsi de la combinaison ammoniacale correspondante :

	Trouvé.	Calculé.
Ag.....	26,17	26,21
C.....	46,71	46,60
H.....	5,40	5,34
Az.....	10,01	10,19
O.....	11,71 par diff.	11,66
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Ces tablettes sont très peu solubles dans l'eau froide ; par élévation de température elles sont décomposées par elle et la teignent en brun, il en est de même pour l'alcool ; la liqueur passe au bleu foncé, puis au vert et au violet. Il y a dépôt d'argent sur les parois du vase. A feu nu, la décomposition est vive et le corps déflagre.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDES DE QUELQUES SELS DOUBLES.

Les sels de l'ammoniaque formés par la combinaison de cette dernière avec les hydracides s'unissent aux composés d'un grand nombre de métaux (chlorures, bromures, iodures de Mg, de Zn, Co, Cu, de Hg, ...). Il était vraisemblable que les bases organiques se comporteraient de même, et donneraient des sels doubles par union de leurs composés halogénés, avec les sels correspondants de métaux convenablement choisis.

En étudiant l'action des bases organiques sur les iodures,

Vohl ⁽¹⁾ prépara le composé formé par l'iodhydrate de toluidine avec l'iodure de zinc, l'iodure de cadmium et l'iodure de mercure.

M. Destrem ⁽²⁾ prépara, en 1878, le composé du chlorure de cuivre avec le chlorhydrate d'aniline.

Græffinghoff ⁽³⁾ signala la combinaison du chlorure de zinc avec le chlorhydrate de toluidine.

Saglier ⁽⁴⁾, avec les halogénés cuivreux, prépara la série des sels d'aniline.

J'ai complété cette étude et combiné divers sels dont je m'étais occupé précédemment, avec les sels correspondants des bases organiques.

J'ai obtenu ainsi un certain nombre de composés dont la formule est analogue pour tous : 2 molécules du sel de la base se combinent à 1 molécule du sel considéré : le mode de préparation est aussi le même pour tous, et les corps obtenus jouissent de propriétés physiques et chimiques tout à fait semblables.

Mode général de préparation. — Le sel métallique étant mis en solution aqueuse, concentrée, on verse une quantité de base calculée de façon à former le sel simple : soit 2 molécules de la base pour 1 du sel. Il se forme un précipité abondant ; c'est ce que j'ai appelé le *sel simple*. On verse alors, goutte à goutte, l'acide, en agitant constamment jusqu'à la disparition totale du précipité, ce qui se fait avec élévation de température. Il ne reste plus qu'à évaporer rapidement la liqueur, à tirage forcé. Le sel cristallise alors.

1. *Chlorure de zinc et chlorhydrate d'aniline.* — On obtient, par la méthode indiquée, de volumineux cristaux prismatiques incolores, qui, à la longue, se teignent

(¹) VOHL, *Archiv. der Pharmacie*, t. CXCVIII, p. 201.

(²) DESTREM, *loc. cit.*

(³) GRÆFFINGHOFF, *J. für praktische Chemie*, *loc. cit.*

(⁴) SAGLIER, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1422 ; 1888.

de vert, attirant l'humidité de l'air, très solubles dans l'eau qui ne les décompose pas; beaucoup moins solubles dans l'alcool; leur formule est :



	Trouvé.	Calculé.
Zn	16,51	16,45
Cl	36,01	35,95
C	36,40	36,45
H	4,15	4,07
Az	7,10	7,08
	100,17	100,00

La chaleur les décompose complètement.

2. *Bromure de zinc et bromhydrate d'aniline.* —

Le sel se présente sous forme de tablettes constituées par des cristaux prismatiques juxtaposés et entrecroisés; ils sont blanc terne, et à la longue se teintent légèrement de bistre; très solubles dans l'eau, la chaleur les décompose en faisant partir l'aniline qu'elle enflamme, puis des fumées d'acide bromhydrique se dégagent, laissant finalement un résidu d'oxyde de zinc.

Leur formule est la suivante :



	Trouvé.	Calculé.
Zn	11,11	11,35
Br	55,56	55,84
C	25,10	25,14
H	2,81	2,79
Az	4,76	4,88
	99,44	100,00

3. *Iodure de zinc et iodhydrate d'aniline.* — Ce sont des tablettes rectangulaires, plates, légères, un peu jaunâtres, que l'on obtient avec ce sel, par la méthode géné-

rale. Il s'altère facilement en devenant brun foncé. Il est soluble dans l'eau et décomposable par la chaleur. Leur formule est :



	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	8,50	8,54
I.....	66,73	66,72
C.....	19,01	18,93
H.....	2,15	2,13
Az.....	3,52	3,68
	99,91	100,00

4. *Chlorure de cadmium et chlorhydrate d'aniline.* —

Les cristaux que l'on obtient avec le chlorure de cadmium sont petits, prismatiques, secs et brillants; incolores quand on vient de les préparer, ils acquièrent avec le temps une légère coloration grisâtre due à une altération dans leur masse. Ils sont solubles dans l'eau, quoique à un degré moindre que le sel correspondant du zinc. La chaleur les décompose.

Leur composition leur assigne la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	25,31	25,33
Cl.....	32,20	32,12
C.....	32,62	32,57
H.....	3,65	3,62
Az.....	6,27	6,36
	100,05	100,00

5. *Bromure de cadmium et bromhydrate d'aniline.* —

Les cristaux obtenus, analogues aux précédents, se teintent en brun avec le temps, attirant fortement l'humidité; ils sont très solubles dans l'eau et sont décomposables par la chaleur qui en chasse l'aniline, l'enflamme et laisse un résidu d'oxyde de cadmium.

Leur composition :

	Trouvé.	Calculé.
Cd	18,51	18,07
Br	51,51	51,59
C	23,13	23,23
H	2,61	2,58
Az	4,46	4,53
	100,22	100,00

conduit à la formule :



6. *Iodure de cadmium et iodhydrate d'aniline.* — Ce corps est très altérable et, au bout de quelques jours seulement, est complètement noir. Au moment où l'on vient de le préparer ce sont de petits cristaux légèrement bruns, transparents, qui le constituent. Il est extrêmement soluble dans l'eau. La chaleur le détruit. Sa formule est :



	Trouvé.	Calculé.
Cd	13,76	13,87
I	62,87	62,84
C	17,72	17,83
H	2,01	1,99
Az	3,37	3,42
	99,73	100,00

7. *Bromure de zinc et bromhydrate de paratoluidine.*

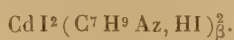
— Ce corps se présente sous la forme de cristaux prismatiques, incolores, volumineux, solubles dans l'eau, altérables à la longue à la lumière, sous l'influence de laquelle ils se teignent de brun; ils sont décomposables par la chaleur, mais à une température sensiblement plus élevée que ceux précédemment étudiés, car cette toluidine étant solide à la température ordinaire, il faut plus de chaleur pour la volatiliser et, par suite, pour détruire le corps dans la constitution duquel elle entre.

Sa formule est :



	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	10,89	10,81
Br.....	53,32	53,23
C.....	27,99	27,96
H.....	3,47	3,32
Az.....	4,21	4,68
	99,78	100,00

8. *Iodure de cadmium et iodhydrate de paratoluidine.* — Quand on vient de le préparer, ce corps est constitué par de volumineux cristaux bruns, de près d'un centimètre dans tous les sens, transparents, ressemblant à la blende, peu altérables à l'air; néanmoins, à la longue, ils se ternissent à la surface. Ils sont très solubles dans l'eau et peu dans l'alcool; la chaleur les détruit difficilement, laissant un résidu d'oxyde de cadmium au rouge.



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	13,52	13,40
I.....	59,99	60,74
C.....	20,01	20,11
H.....	2,40	2,39
Az.....	3,13	3,36
	99,05	100,00

9. *Chlorure de zinc et chlorhydrate de xylidine.* — Ce corps se présente sous forme d'aiguilles prismatiques assez grosses, jaunâtres et ne s'altérant pas sensiblement avec le temps. Très solubles dans l'eau qui ne les décompose pas. La chaleur les détruit facilement, enflamme la xylidine qui s'échappe en même temps que l'acide chlorhydrique : le résidu est de l'oxyde de zinc.

Sa composition peut être représentée par la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	14,49	14,41
Cl.....	31,58	31,48
C.....	42,51	42,57
H.....	5,39	5,32
Az.....	6,01	6,22
	99,98	100,00

10. *Bromure de zinc et bromhydrate de xylydine.*

— De très petites tablettes jaunes, transparentes, constituent ce corps qui ne s'altère pas à l'air libre, mais qui attire l'humidité. Il est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool. Quand on le chauffe, il commence par fondre en un liquide visqueux qui se boursofle en laissant partir la base et l'acide bromhydrique, laissant un résidu léger d'oxyde de zinc.

Sa formule est :



	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	10,39	10,33
Br.....	50,90	50,86
C.....	30,62	30,53
H.....	3,89	3,81
Az.....	4,44	4,47
	100,24	100,00

11. *Iodure de zinc et iodhydrate de xylydine.* — Beaucoup moins altérable que le sel correspondant d'aniline ou de toluidine, il se présente sous forme de petites tablettes jaunes, opaques; il a ainsi l'aspect de l'iodoforme. La chaleur le fait fondre en le transformant en un liquide brun qui se décompose à son tour en brûlant; l'oxyde de zinc qui se forme est réduit en partie par le carbone de la xylydine, et l'on perçoit la flamme bleue du zinc volatilisé. Il reste un très léger résidu d'oxyde de zinc. La formule

de ce corps est :



	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	8,02	7,96
I.....	62,27	62,15
C.....	23,72	23,51
H.....	3,05	2,93
Az.....	3,29	3,45
	100,35	100,00

Ces cristaux sont solubles dans l'eau, mais pas en très grande quantité.

12. *Chlorure de cadmium et chlorhydrate de xyldine*. — Ce sel se présente sous forme de prismes octaédriques enchevêtrés formant une croûte cristalline, croûte que l'on brise pour les obtenir. Ils se teignent généralement de violet; à la longue ils fondent sous l'influence de la chaleur en se décomposant, et sont solubles dans l'eau. Leur composition répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	22,53	22,49
Cl.....	28,53	28,51
C.....	38,93	38,55
H.....	4,92	4,81
Az.....	5,58	5,64
	100,49	100,00

13. *Bromure de cadmium et bromhydrate de xyldine*. — Ce composé se présente sous forme de prismes tabellaires parfaitement marqués, transparents, souvent groupés autour d'un centre; ils sont volumineux, pouvant atteindre jusqu'à 2^{cm} de long, 1^{cm} de large et plusieurs millimètres d'épaisseur; ils sont très solubles dans l'eau; la chaleur les fait fondre, puis les décompose, laissant un résidu léger d'oxyde de cadmium.

Leur composition est la suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	16,63	16,57
Br.....	47,49	47,32
C.....	28,56	28,41
H.....	3,62	3,55
Az.....	4,04	4,15
	100,34	100,00

ce qui conduit à la formule :



14. *Iodure de cadmium et iodhydrate de xylidine.* —

Ce corps est constitué par de fines paillettes jaunes, brillantes, ce qui lui donne l'apparence, à la couleur près, de l'iodure de cadmium ; il est décomposé par la chaleur et n'est pas altérable à l'air. Peu soluble dans l'eau froide, il est très soluble, au contraire, dans l'eau tiède. Sa composition est la suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	13,10	12,97
I.....	58,82	58,76
C.....	22,35	22,23
H.....	2,81	2,78
Az.....	3,20	3,26
	100,28	100,00

On doit donc lui attribuer la formule :



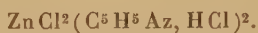
J'ai préparé, de plus, un sel double résultant de l'union du chlorure de zinc avec le chlorhydrate de pyridine.

15. *Chlorure de zinc et chlorhydrate de pyridine.* —

On sait que la pyridine, versée dans le chlorure de zinc, en solution aqueuse, y détermine un abondant précipité

cristallin soluble par élévation de température et laissant déposer par refroidissement de beaux cristaux de formule $\text{ZnCl}^2(\text{C}^5\text{H}^5\text{Az})^2$. (R. Varet.)

Si l'on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à la liqueur, de façon à redissoudre exactement le précipité formé, et qu'on évapore le liquide clair résultant, on obtient, au bout de quelques jours, de magnifiques cristaux incolores, transparents, qui semblent être des octaèdres. Leur formule est :



	Trouvé.	Calculé.
Zn	17,32	17,71
Cl	38,61	38,69
C	32,78	32,69
H	3,27	3,26
Az	7,52	7,65
	99,50	100,00

Ils sont solubles dans l'eau facilement, de même que dans l'alcool, sans décomposition. La chaleur commence par les faire fondre, puis chasse totalement la pyridine; quand la température est suffisamment élevée, elle s'enflamme et il reste un résidu blanc d'oxyde de zinc.

TROISIÈME PARTIE.

ACTION DES BASES ORGANIQUES DE LA SÉRIE PYRIDIQUE SUR LES SELS DE QUELQUES MÉTAUX AUTRES QUE LE CUIVRE.

Les composés de la pyridine avec les sels halogénés de divers métaux ont été signalés par Lang (1) qui en prépara un certain nombre.

(1) W. LANG, *D. ch. Gesell.*, t. XXI, p. 1578.

M. R. Varet ⁽¹⁾ en fit une étude complète et donna une série de composés de sels d'argent avec cette base.

Lachowicz et Baudrowski ⁽²⁾ combinèrent la picoline au chlorure de zinc.

Groos ⁽³⁾ borna son étude à l'action de la pyridine sur quelques sels de mercure, tant halogénés qu'oxygénés.

Klobb ⁽⁴⁾ unit la pyridine aux permanganates et enfin Goebbels ⁽⁵⁾ s'occupa de la production des sels doubles de picoline, lutidine, collidine et de plomb, tout en se bornant aux chlorures et bromures de ce métal.

Je me suis demandé si, comme l'aniline et ses homologues, les autres termes de la série pyridique ne se combineraient pas à la plupart des sels qui donnent des composés avec les amines aromatiques et que nous avons étudiés précédemment. J'ai réussi à en préparer un certain nombre.

A. — Picoline et sels haloïdes.

1. *Bromure de zinc et picoline.* — Une dissolution très concentrée de bromure de zinc, faite dans l'alcool faible, mélangée à une dissolution alcoolique de picoline, donne immédiatement un précipité blanc d'apparence amorphe et partiellement soluble quand on élève la température; on filtre la liqueur chaude, on l'évapore lentement et, au bout de quelques jours, on voit se déposer sur les parois de petits cristaux blancs, opaques, réunis en masses et dont la composition est représentée par la

(¹) VARET, *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 1891. — *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1155; 1897.

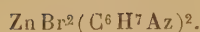
(²) LACHOWICZ et BAUDROWSKI, *loc. cit.*

(³) GROOS, *Arch. d. Pharmacie*, t. XXVIII, p. 73.

(⁴) T. KLOBB, *Bull. Soc. chim.*; 1894.

(⁵) GÖEBBELS, *D. Ch. Gesell.*, t. XXVIII, p. 792.

formule :



	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	15,81	15,83
Br.....	37,89	38,93
C.....	35,01	35,44
H.....	3,39	3,40
Az.....	6,39	6,80
	98,49	100,00

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition, mais à cette température il y a décomposition partielle, car une forte odeur de picoline se fait sentir.

En chauffant avec précaution ce corps au-dessous de 100°, on peut lui faire perdre toute sa base; à plus haute température, il se met à fondre en un liquide brun qui s'enflamme bientôt, et la picoline, en brûlant, entraîne l'acide bromhydrique; il reste un léger résidu d'oxyde de zinc : une partie a été réduite par le carbone de la picoline et le zinc brûle dans la flamme, volatilisé à la température du rouge.

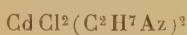
2. *Iodure de zinc et picoline.* — Le mode de préparation de ce corps est analogue à celui qui m'a servi pour le sel précédent. On voit se déposer sur les parois du vase une infinité de petits cristaux blancs opaques, qui les tapissent sur toute leur surface. Ils ont pour formule



	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	12,93	12,88
I.....	50,42	50,27
C.....	28,49	28,52
H.....	2,77	2,78
Az.....	5,62	5,55
	100,23	100,00

Ils sont presque insolubles dans l'eau, même chaude; cette dernière leur fait subir un commencement de décomposition; si l'ébullition est prolongée plusieurs heures, cette décomposition est totale. La chaleur les détruit entièrement quand elle est suffisamment élevée; à plus basse température, elle leur fait perdre seulement de la picoline; mais cette perte peut arriver à être complète en chauffant assez longtemps.

3. *Chlorure de cadmium et picoline.* — Le chlorure de cadmium est mis en solution aqueuse assez concentrée, on y verse une solution alcoolique de picoline: il se forme un précipité blanc, soluble en partie par élévation de température. On filtre la liqueur chaude, et on l'évapore lentement. Il se forme alors à la longue, sur les parois du vase, une couche continue, formée de petits cristaux microscopiques dont la formule est



	Trouvé.	Calculé.
Cd	31,27	30,27
Cl.....	19,30	19,22
C.....	38,87	38,95
H.....	3,66	3,67
Az.....	8,01	7,89
	101,11	100,00

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau. La chaleur les décompose en chassant la base. Cette perte de substance peut être réalisée, complète, à la température ordinaire, en peu de temps, en plaçant le corps dans le vide. Possédant une tension de dissociation à la température ordinaire, il perd son composant volatil, laissant le chlorure de cadmium.

4. *Bromure de cadmium et picoline.* — Le mélange d'une solution aqueuse du premier corps avec une solution alcoolique du second donne un précipité blanc d'apparence

amorphe qui se redissout en partie par élévation de température. Le refroidissement amène le dépôt de très petits cristaux, blancs, soyeux, dont la formule est



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	23,96	24,02
Br.....	34,51	34,93
C.....	31,27	31,44
H.....	3,02	3,05
Az.....	6,96	6,56
	99,72	100,00

Ces cristaux en aiguilles sont peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition; ils répandent une forte odeur de picoline quand on les chauffe tant soit peu. Une température suffisante les fond d'abord puis les décompose en enflammant la picoline qui s'échappe.

5. *Iodure de cadmium et de picoline.* — Les cristaux que l'on obtient, en suivant la même marche que pour préparer les précédents, sont ici volumineux, pouvant avoir quelques millimètres de côté, ils sont transparents et incolores; ils répandent à l'air une forte odeur de picoline, même à la température ordinaire; ils deviennent bientôt opaques en laissant échapper la base. La chaleur et le vide activent cette perte, ce qui amène leur décomposition totale.

Leur formule est déduite de cette composition :

	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	20,49	20,29
I.....	46,44	46,01
C.....	26,09	26,09
H.....	2,54	2,53
Az.....	5,36	5,08
	100,92	100,00

Elle est donc $\text{Cd I}^2 (\text{C}^6 \text{H}^7 \text{Az})^2.$

Ils fondent quand on les chauffe, et la picoline qui s'échappe avec abondance s'enflamme, brûle avec une flamme fuligineuse, et il reste un résidu d'oxyde de cadmium.

6. *Chlorure d'argent et picoline.* — Le chlorure d'argent abandonné au contact de la picoline se combine à elle à la longue. Il doit être préparé au sein de l'alcool avec les mêmes précautions que le cyanure pour pouvoir être mouillé par la picoline. S'il est alternativement, et un grand nombre de fois, chauffé et refroidi, il se dissout en faible quantité et, par évaporation très lente, on obtient de tout petits cristaux d'un composé de formule



	Trouvé.	Calculé.
Ag Cl.....	43,55	43,53
C.....	43,78	43,70
H.....	4,29	4,21
Az.....	8,50	8,56
	100,12	100,00

Ces cristaux sont de très petites aiguilles blanches, insolubles dans l'eau qui les décompose. L'alcool a le même effet. Une simple élévation de température leur fait perdre de la picoline, et il reste le chlorure d'argent inaltéré.

7. *Bromure d'argent et picoline.* — Laisse longtemps au contact de la picoline après une succession nombreuse de réchauffements et de refroidissements, le bromure d'argent, qui a été dissous en assez grande quantité, cristallise quand on provoque l'évaporation lente de la base. On obtient ainsi de très petites tablettes brillantes, jaune foncé, d'un composé dont la formule est



deux molécules de bromure d'argent ont fixé trois molé-

cules de picoline :

	Trouvé.	Calculé.
Ag Br.....	57,36	57,39
C.....	32,91	32,94
H.....	3,15	3,23
Az.....	6,32	6,41
	99,74	100,00

Ce corps est facilement décomposable par une élévation de température; il est altérable à la lumière qui le brunit.

8. *Iodure d'argent et picoline.* — On peut obtenir ici deux combinaisons distinctes : l'une renfermant deux molécules de base, l'autre, une et demie seulement, pour une molécule du sel d'argent.

Lorsque l'on met l'iodure d'argent en présence de la picoline (préparé toujours au sein de l'alcool pour pouvoir être mouillé par elle), on le voit immédiatement de jaune qu'il était, devenir absolument blanc : ce corps est constitué par de très fines aiguilles soyeuses, légères, dont la composition répond à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Ag I.....	54,11	65,14
C.....	34,61	34,72
H.....	3,33	3,39
Az.....	6,60	6,75
	99,65	100,00

Ces aiguilles sont très facilement altérables à l'air; abandonnées à l'air libre, elles perdent de la picoline en devenant jaunes, reprenant la couleur de l'iodure d'argent. La lumière en même temps les réduit. Mais, si le composé est exposé à la lumière dans un tube bien fermé pour empêcher l'évaporation de la base, il reste inaltéré.

Ce corps présente une tension de dissociation notable à la température ordinaire. J'ai étudié la variation de cette tension avec la température. (*Voir* page 74).

Laissé au contact de la picoline en excès, et soumis à une succession de variations de température répétées, l'iodure d'argent fixe encore une demi-molécule de base, et donne par évaporation le corps



	Trouvé.	Calculé.
AgI.....	55,72	55,81
C.....	34,27	34,20
H.....	3,41	3,34
Az.....	6,56	6,65
	99,96	100,00

Ce dernier corps est décomposé par la lumière; il est jaune et se présente sous forme de petites aiguilles épaisses, qui, insolubles dans l'eau, sont détruites par elle, et qui, par élévation de température, perdent toute leur picoline avant d'être arrivées à leur point de fusion.

9. *Cyanure d'argent et picoline.* — Le cyanure d'argent précipité au moyen de l'azotate d'argent en solution alcoolique, par le cyanure de potassium, lui-même en solution alcoolique, est lavé longuement à l'alcool. De la sorte, on peut être sûr que mis au contact de la picoline il sera mouillé par elle.

Cette dernière base est, en effet, soluble dans l'alcool, en toutes proportions; le cyanure d'argent est chauffé plusieurs heures consécutives, et à plusieurs reprises, à l'abri de la lumière solaire directe dans de la picoline pure, à la température d'ébullition de celle-ci, vers 120°, au bain d'huile. Un réfrigérant ascendant, constitué par un simple tube vertical entouré constamment de papier mouillé, permet de ne pas perdre la base, qui, sans cela, s'échapperait en vapeurs et pourrait aussi s'enflammer. Si on laisse refroidir le tout à l'abri de la lumière, on constate que toute la matière s'est prise en masse, translucide comme de la paraffine dure : nous avons affaire à un composé défini. Mais à la surface, contre les parois, où il y a

eu décomposition partielle, la substance est recouverte d'un enduit noir. Si l'on casse avec précaution la masse, pour mettre à nu une partie bien propre et inaltérée à l'intérieur, on obtient pour ce sel une composition répondant à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Ag.....	36,09	36,00
C.....	52,40	52,00
H.....	1,29	1,33
Az.....	10,06	10,67
	99,84	100,00

Ces cristaux sont très altérables à l'air et à la lumière, ils deviennent noirs sous l'influence de cette dernière. Ils sont décomposés par l'eau froide ou chaude qui leur enlève la picoline; laissant le cyanure d'argent qui trouble la liqueur. Une température modérée, à feu nu, suffit à les détruire.

B. — Lutidine et sels haloïdes.

1. *Chlorure de zinc et lutidine.* — Le chlorure de zinc en solution aqueuse est précipité à froid par une solution alcoolique de lutidine; l'apparence du précipité est amorphe, mais, si l'on chauffe doucement, il se dissout, non entièrement, il est vrai, mais la partie chaude filtrée laisse déposer, au bout de quelque temps, une substance blanche cristalline formée de microscopiques cristaux dont la composition répond à la formule $\text{ZnCl}^2(\text{C}^7\text{H}^0\text{Az})^2$. Il reste sur le filtre une poudre blanche qui est de l'oxy-chlorure de zinc, produit par la décomposition du sel à l'ébullition.

	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	18,61	18,57
Cl.....	20,30	20,28
C.....	48,12	48,00
H.....	5,17	5,14
Az.....	7,90	8,01
	100,10	100,00

L'eau dissout ce sel en très petite quantité, mais, en même temps, le décompose, comme nous venons de le voir. La chaleur, agissant seule, fait partir la lutidine, l'enflamme, et l'oxyde de zinc formé se trouve réduit par le charbon de la base; le zinc brûle alors, et c'est ainsi que l'on n'obtient, comme résidu, que de légers flocons d'oxyde de zinc.

2. *Bromure de zinc et lutidine.* — La précipitation d'une dissolution de bromure de zinc se fait à chaud, par une solution alcoolique de lutidine. On filtre la portion qui n'a pas voulu se dissoudre et qui est de l'oxybromure de zinc. Au bout de quelques jours, par évaporation, il se dépose sur les parois du vase des concrétions rayonnées autour de centres, disséminées sur toute la surface et formées d'amas de petits cristaux blancs dont la composition répond à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	14,92	14,80
Br.....	36,40	36,44
C.....	38,51	38,27
H.....	4,22	4,10
Az.....	6,30	6,39
	100,35	100,00

Ces cristaux microscopiques sont très peu solubles dans l'eau, qui les décompose à l'ébullition en un enduit blanc d'oxybromure qui se fixe sur les parois du vase. La chaleur les détruit facilement sans les avoir fondus au préalable.

3. *Iodure de zinc et lutidine.* — En traitant une solution d'iodure de zinc par un excès de lutidine, et en ajoutant de l'alcool pour faire disparaître la lutidine non dissoute, car cette base n'est pas très soluble dans l'eau, et la diluer ainsi dans toute la masse; on obtient un précipité blanc abondant, d'apparence amorphe. Si l'on chauffe et

qu'on filtre ensuite, on obtient, au bout de quelques jours, de petites étoiles opaques sur les parois du vase. Elles sont constituées par des amas de petits cristaux blancs dont la formule est



	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	12,29	12,23
I.....	47,68	47,65
C.....	31,65	31,51
H.....	3,42	3,36
Az.....	5,36	5,25
	100,40	100,00

Ils sont très peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition qui ne les décompose pas. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps perd de la lutidine et se décompose entièrement.

4. *Chlorure de cadmium et lutidine.* — A froid, une solution concentrée de chlorure de cadmium donne avec la lutidine, en solution alcoolique, un précipité blanc cristallisé, qui se dissout partiellement par élévation de température. Le refroidissement laisse déposer de petites étoiles formées de groupements de cristaux de quelques dixièmes de millimètre de long. Ces petites aiguilles brillantes, légères, soyeuses, ont pour formule



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	28,06	28,11
Cl.....	17,85	17,88
C.....	42,36	42,31
H.....	4,51	4,53
Az.....	7,01	7,17
	99,79	100,00

Chauffé doucement, ce corps, sans fondre, laisse échapper la lutidine qui s'enflamme si la température est suffisante, en laissant le cadmium à l'état d'oxyde sur la lame de platine où il a été chauffé.

5. *Bromure de cadmium et lutidine.* — Une dissolution étendue de bromure de cadmium est traitée par la lutidine, directement. Un précipité blanc se forme immédiatement dès que, par agitation, on a facilité le mélange des deux liquides. Il est constitué par des grumeaux transparents assemblés autour de centres opaques; en même temps une poudre blanche se dépose : c'est de l'oxybromure de cadmium. Si l'on élève la température, ces grumeaux disparaissent et par refroidissement on obtient, sur les parois qu'elles tapissent entièrement, une multitude de très petites aiguilles blanches, dont la formule est



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	23,24	23,04
Br.....	32,93	32,92
C.....	34,59	34,56
H.....	3,81	3,70
Az.....	5,70	5,78
	100,27	100,00

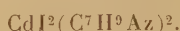
Ce corps a une apparence soyeuse et légère. Les cristaux qui le forment sont solubles en très petite quantité dans l'eau chaude, de même que dans l'alcool. La chaleur les décompose lentement, mais une température plus élevée les détruit rapidement.

6. *Iodure de cadmium et lutidine.* — Ce composé est difficile à obtenir cristallisé car l'eau le décompose; néanmoins, en opérant rapidement, on peut obtenir de très petits cristaux sur les parois du vase où l'on opère.

Une petite quantité d'iodure de cadmium est mise en dissolution dans l'eau bouillante. La lutidine versée dans la liqueur y détermine par agitation un précipité blanc d'apparence amorphe. Si l'on ajoute de l'eau à nouveau, il se précipite au fond du vase un liquide huileux et visqueux, qui s'attache aussi après la baguette d'agitation. C'est le composé qui s'est fondu à cette température dans l'eau chargée d'un excès de lutidine. Quelques jours après,

quand la liqueur s'est concentrée par évaporation, on obtient de petits cristaux qui tapissent les parois.

Ils sont transparents, mais à l'air libre s'altèrent en perdant de la lutidine. Leur formule est



	Trouvé.	Calculé.
Cd.....	13,39	19,13
I.....	43,81	43,79
C.....	29,02	28,96
H.....	3,14	3,11
Az.....	4,76	4,83
	100,12	100,00

On peut encore préparer ce corps, en mettant directement au contact de la lutidine des cristaux d'iodure de cadmium, préalablement pulvérisés. La masse foisonne, augmente de volume, et l'on peut reconnaître qu'elle est alors formée de cristaux enchevêtrés donnant à la totalité une apparence solide.

Ces cristaux fondent à une température relativement basse, en un liquide jaunâtre, qui laisse bientôt échapper la lutidine qui s'enflamme finalement, entraînant l'acide iodhydrique et laissant un résidu d'oxyde de cadmium.

7. *Bromure d'argent et lutidine.* — Le bromure d'argent préparé au sein de l'alcool et soigneusement lavé à l'alcool, se combine à la lutidine dans laquelle il est soluble en petite quantité, quand on élève sa température.

Une succession nombreuse d'élévations et d'abaissements de température amène au sein du liquide, et au bout d'un temps très long, la cristallisation d'un composé de formule



	Trouvé.	Calculé.
AgBr	26,12	26,00
C.....	58,16	58,09
H.....	6,26	6,23
Az.....	9,59	9,68
	100,13	100,00

Il se présente sous forme d'aiguilles très longues, soyeuses, atteignant jusqu'à 1^{cm} de long. Incolores, elles sont décomposées par une faible élévation de température, qui met en liberté la base. Insolubles dans l'eau, elles sont détruites par elle ainsi que par l'alcool qui, à leur contact, devient laiteux ; il leur a pris la lutidine et le bromure d'argent s'est précipité.

8. *Iodure d'argent et lutidine.* — L'iodure d'argent bien purifié par des lavages à l'alcool, et séché, est mis au contact direct de la lutidine, et abandonné dans l'obscurité ; au bout d'un temps assez long, et par évaporation, on obtient sur les parois du vase, des houppes brillantes constituées par un amas de petits cristaux blancs, incolores, en aiguilles de quelques millimètres de long. Leur formule est



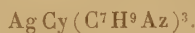
	Trouvé.	Calculé.
AgI.....	30,58	30,52
C.....	54,59	54,54
H.....	4,81	4,95
Az.....	8,96	9,99
	98,94	100,00

Ces aiguilles, chauffées, perdent de la lutidine en changeant de couleur ; dès la température de 100° elles sont devenues rouge brun, et redeviennent jaunes quand elles se refroidissent ; elles contiennent encore de la lutidine. Les dernières traces de cette substance ne partent qu'au bout d'un temps assez long, ou bien à la température de fusion de l'iodure d'argent. L'eau les décompose, de même que l'alcool qui contient alors l'iodure d'argent à l'état de suspension : on le reconnaît facilement à sa couleur. En même temps, l'odeur pénétrante de la lutidine se laisse percevoir.

9. *Cyanure d'argent et lutidine.* — Le cyanure d'argent est dissous par la lutidine : en grande quantité quand cette

base est à température élevée; mais en même temps il y a décomposition du cyanure, d'autant plus prononcée que la température est plus haute.

En opérant à température moyenne, à l'abri de la lumière, en filtrant le liquide obtenu encore chaud, et en faisant évaporer, il se prend en une masse compacte formée d'un fouillis de cristaux fortement soudés ensemble, donnant à la masse l'apparence d'un solide continu. C'est un composé de formule



	Trouvé.	Calculé.
Ag	23,70	23,73
C	57,72	57,91
Az	5,99	6,06
H	12,01	12,30
	99,43	100,00

Ce corps est altérable, à la longue, à la lumière, il y a réduction; il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool; une température peu élevée le décompose, mettant la lutidine en liberté. A température plus élevée, cette dernière s'enflamme et la matière est entièrement détruite.

C. — Collidine et sels haloïdes.

Iodure d'argent et collidine. — 1° Au contact de la collidine, l'iodure d'argent cristallise; il se forme dans ces conditions un premier composé de formule



	Trouvé.	Calculé.
AgI	39,32	39,29
C	48,26	48,16
H	5,56	5,52
Az	6,89	7,03
	100,03	100,00

Ce sont de petites aiguilles microscopiques, très fines et très légères, soyeuses, jaunes, insolubles dans l'eau et

l'alcool qui les décomposent ; une élévation de température les détruit. Ce corps est inaltérable à la lumière, dans une enceinte fermée ; à l'air libre il perd petit à petit la base et il reste l'iodure d'argent.

2° Ce dernier composé maintenu au contact de la collidine, et chauffé à de nombreuses reprises à la température de l'ébullition de ce liquide dans un vase muni d'un réfrigérant ascendant, fixe deux nouvelles molécules de collidine, donnant ainsi une autre combinaison de formule



	Trouvé.	Calculé.
Ag I.....	28,00	27,97
C.....	57,25	57,14
H.....	6,59	6,56
Az.....	8,08	8,33
	<u>99,92</u>	<u>100,00</u>

Ce dernier corps est blanc, altérable à la lumière, cristallisé en petites aiguilles courtes, épaisses, perdant facilement de la collidine en devenant jaunes ; il est décomposable par l'eau et par l'alcool.

On voit par les différentes combinaisons que j'ai pu obtenir avec les sels d'argent que le chlorure s'est montré réfractaire à donner des composés, sauf avec la picoline, et ce fait s'était déjà rencontré avec la pyridine ⁽¹⁾ ; de plus, les bases à molécule lourde sont capables de donner plusieurs produits différents. L'iodure d'argent est tout à fait remarquable sous ce rapport et, ce qui est aussi curieux, c'est que c'est lui qui donne les composés les plus stables, à l'inverse de ce qui se passe généralement pour les composés iodurés.

Sels oxygénés. — Je n'ai point préparé de composés de ces bases avec les sels oxygénés ; on sait, en effet (Würtz, Anderson), que les métaux sont précipités de leurs sels par ces corps.

(¹) VARET, *loc. cit.*, *Bull. Soc. chim.*

QUATRIÈME PARTIE.

DISSOCIATION DE QUELQUES COMPOSÉS.

Mode opératoire. — La plupart des corps précédemment décrits perdent, comme je l'ai montré, leur base quand ils sont abandonnés à l'air libre ou dans le vide; certains d'entre eux se décomposent dès la température ordinaire; il m'a paru intéressant de chercher s'ils présentaient une tension de dissociation et, dans ce cas, de la mesurer.

Pour faire cette étude, je me suis servi d'un tube barométrique T, auquel était soudée une ampoule AB.

Le baromètre une fois construit, on introduit la matière dans l'ampoule et, au moyen d'une trompe, on fait le vide, pendant que toute la portion AB de l'appareil est maintenue dans un mélange réfrigérant. On ferme alors en A, d'un coup de chalumeau.

Pour certains corps, j'ai employé simplement du chlorure de méthyle, tandis que pour d'autres, tel que celui résultant de la combinaison de la picoline et de l'iode d'argent, j'ai dû me servir d'éther refroidi par la neige carbonique; ce composé ayant une tension de dissociation notable à la température ordinaire, et le vide exigeant un certain temps pour se produire, il était en effet à craindre qu'il ne se décomposât complètement, avant de pouvoir servir aux mesures. A la température à laquelle il était soumis pendant cette opération (— 50° environ), la tension de vapeur de la picoline étant sensiblement nulle, on pouvait prendre tout son temps, pour purger d'air complètement l'appareil. Dans certains cas, la matière était introduite à l'avance dans un tube en verre mince; elle avait été enfermée dans ce tube où l'on avait fait le vide, en prenant les précautions que je viens d'indiquer; une brusque secousse le rompait au moment de faire les mesures.

L'appareil était alors fixé d'une façon invariable contre

une règle en bois divisée en centimètres et demi-centimètres; dans ces conditions, il est facile d'évaluer les quarts de centimètre, lorsque la colonne de mercure se fixe entre deux divisions. Cette règle était établie et maintenue rigoureusement verticale.

Lorsque le mercure montait dans le tube T, il baissait dans la branche C. Une correction était donc nécessaire pour avoir la pression exacte; voici comment je l'effectuais. Je marquais avec un viseur à lunette la division qui correspondait au niveau du mercure dans la branche C lorsque le mercure s'arrêtait à une division notée dans la branche T. A une température notablement supérieure à la précédente, on notait de nouveau les niveaux dans les deux branches. On savait donc que, quand le niveau du mercure baissait d'un nombre déterminé de divisions en C, il s'élevait d'un nombre de divisions correspondant en T. Une simple règle de trois permettait de calculer l'abaissement en C qui correspondait à une élévation de 1^{cm} en T. La correction additive aux nombres lus en T s'ensuit d'elle-même.

Fig. 1.



Les nombres inscrits dans les Tableaux suivants, donnent les valeurs des pressions corrigées.

De 0° à 100°, j'ai opéré dans un vase en verre de Bohême plein d'eau, le tube étant amené très près de la paroi pour éviter, autant que possible, les erreurs dues à la réfraction irrégulière due aux parois courbes. Un agitateur maintenait la température uniforme du haut en bas de ce vase. Elle était vérifiée au moyen de deux thermomètres gradués en demi-degrés, l'un placé à la partie supérieure du liquide, l'autre dans la partie inférieure et le plus près possible de l'ampoule AB. Pour les températures supérieures à 100°, l'appareil était chauffé au bain

d'huile placé sur un fourneau à gaz. La température du bain résultait de la comparaison des deux thermomètres que l'on sortait du liquide de façon à voir le niveau du mercure au moment de faire les lectures : la température de l'huile était la température commune des deux thermomètres.

On sait que la dissociation est un phénomène *lent*, c'est-à-dire qu'à une température donnée, la tension de dissociation ne s'établit pas d'une façon instantanée à sa valeur définitive. Il fallait donc pouvoir maintenir le bain pendant un certain temps à une température déterminée, jusqu'à ce que le niveau du mercure eût pris en T une position invariable. Pour cela, le bain était chauffé vivement, les becs de gaz ouverts en grand : la température de l'huile s'élevait rapidement ; si l'on arrête alors le courant du gaz, tout en laissant brûler les becs en veilleuse, avec quelque habitude, on peut arriver à trouver une hauteur de la flamme pour laquelle la quantité de chaleur fournie par la combustion du gaz est égale à celle perdue par le rayonnement de l'appareil. A ce moment, on pouvait maintenir la température des thermomètres constante pendant dix minutes ou davantage ; la tension de dissociation croissait, puis atteignait une valeur déterminée et s'y fixait. C'est alors qu'on faisait les lectures. J'ai reconnu d'ailleurs que dix minutes suffisaient amplement à la matière pour acquérir sa tension de dissociation à une température donnée, en plaçant les différents appareils dans des liquides appropriés, bouillant sous la pression atmosphérique à des températures bien déterminées, tels que l'eau, une dissolution saturée de chlorure de calcium dans l'eau, etc.

Comme vérification, toutes les mesures ont été faites en sens inverse, pendant que la température s'abaissait, et j'ai toujours obtenu des nombres concordants.

Un certain nombre des composés dont j'ai étudié la dissociation n'ont point été préparés par moi, pour la pre-

mière fois; j'ai cité les auteurs de leur découverte dans le cours de ce travail.

Les corps que j'ai étudiés et dont les Tableaux suivants donnent les tensions de dissociation à diverses températures, sont des composés de :

Iodure de zinc et aniline.
 Iodure de cadmium et aniline.
 Bromure de cadmium et aniline.
 Bromure de zinc et orthotoluidine.
 Iodure de cadmium et pyridine.
 Iodure d'argent et picoline.
 Sulfate de cuivre anhydre et pyridine.

1. *Dissociation du composé d'iodure de zinc et d'aniline, $\text{ZnI}_2(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az})^2$ (fig. 2).*

Températures.	Pression en centimètres de mercure.
5 ⁰	0,25
20	1,25
47	6,75
63	14,75
75	24,50
83	34,00
91	47,50
100	64,50
111	88,75

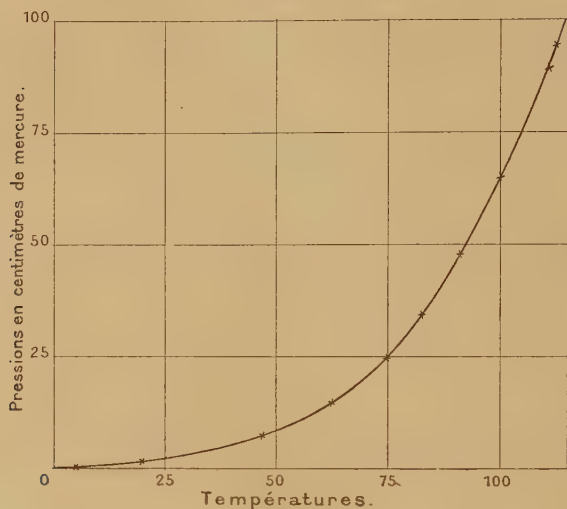
En mettant ce composé dans un tube à parois résistantes, où l'on fait le vide, on peut amener sa fusion à une température bien supérieure à celles qui ont été obtenues dans ces expériences. Il fond, sous la pression de la vapeur d'aniline qu'il dégage, à la température de 271°.

La portion solide du corps dissocié, c'est-à-dire l'iodure de zinc, se dissout dans le corps fondu en excès, et c'est ce qui constitue le liquide mobile dans le fond du tube à expérience.

On peut évaluer la pression à laquelle se produit ce phénomène. La courbe ayant une allure très régulière, on peut la continuer à la main, à la même échelle que

celle construite d'après les données de l'expérience. L'ordonnée menée parallèlement à l'axe des pressions par la

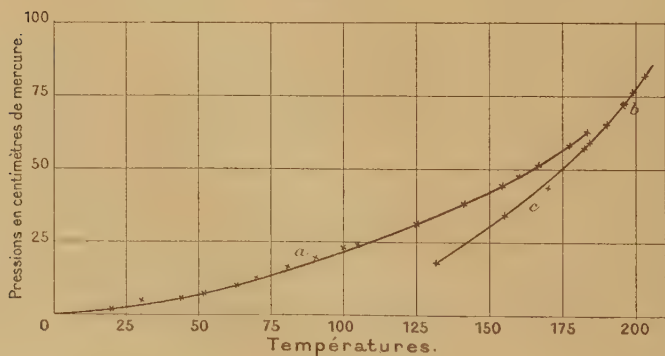
Fig. 2.



température de 271° , la rencontre à la pression de 5 atmosphères. C'est approximativement la pression de fusion.

2. *Dissociation du composé d'iodure de cadmium et d'aniline*, $\text{CdI}_2 (\text{C}^6\text{H}_7\text{Az})_2$ (fig. 3). — Il se produit, dans

Fig. 3.



les limites où l'étude de ce corps a été faite, un phénomène intéressant; comme on peut le voir à l'examen du

tableau donnant les tensions de dissociation de ce composé, deux pressions correspondent à une même température; le corps fond sous la pression de la vapeur d'aniline dégagée. Quand on élève progressivement la température du bain d'huile, les pressions augmentent et, si l'on représente par une courbe la marche du phénomène, c'est la partie *a* que l'on obtient; l'accroissement régulier se continue jusqu'à la température de 183° , une baisse brusque dans la hauteur de la colonne mercurielle se produit alors. Cette température peut, comme je l'ai expliqué plus haut, être maintenue assez longtemps; la fusion se produit, et quand elle est complète, le niveau du mercure reste invariable. La dépression produite est de $4^{\text{cm}}, 5$.

Si l'on continue à élever la température, la courbe reprend une marche ascensionnelle, mais plus rapide que tout à l'heure, et l'on obtient une courbe distincte de la précédente; l'iodure de cadmium mis en liberté par le dégagement d'aniline s'est dissous dans l'excès du corps soumis à l'expérience, qui, lui, est fondu à cette température, et, ce que l'on mesure alors, c'est la tension de dissociation du composé liquide, qui contient en dissolution un excès d'iodure de cadmium.

Nous sommes en présence d'un phénomène analogue à celui qui a été étudié par MM. Debray et Joannis dans la dissociation de l'oxyde de cuivre; comparable aussi à celui qui a lieu quand on mêle à un liquide volatil un corps capable de s'y dissoudre sans s'y combiner, et qu'on étudie la tension de vapeur de ce mélange (Regnault).

Je me suis assuré que c'était bien une pression d'aniline que je mesurais; on aurait pu croire en effet que c'était à une simple tension de vapeur du solide fondu que l'on avait affaire. A cet effet, ayant pris un tube rempli du composé étudié, je l'ai étranglé par le milieu, j'y ai fait le vide, et je l'ai ensuite fermé à la lampe. J'ai pu alors le porter au bain d'huile, sans m'occuper de faire de mesures, à une

température supérieure au point de fusion, 200° environ, puis le séparer en deux, au niveau de l'étranglement. La partie supérieure contient un corps en vapeur, et si, après refroidissement, on y trouve du cadmium, c'est que l'on a mesuré la pression de vapeur du composé fondu; s'il n'y a pas de cadmium, c'était bien à une tension de dissociation que l'on avait affaire.

Les vapeurs qui se condensent dans la partie supérieure, le font sous forme d'un liquide brun, [mobile à la température ordinaire : c'est une première indication que l'on a affaire à de l'aniline seule; mais l'iodure de cadmium pourrait être et rester dissous dans un excès d'aniline : en effet, nous avons vu qu'il y a, au moment de la fusion, excès d'aniline en vapeur, tandis que l'iodure de cadmium reste en dissolution dans l'excès de corps fondu, au-dessous de cette température. L'analyse ne m'a point révélé de cadmium dans ce qui s'est condensé.

Je suis donc en droit de conclure que j'ai affaire à deux courbes distinctes de dissociation (portions *a* et *b*).

Il y a plus, on peut fixer le tube manométrique d'une façon rigide dans le bain, de façon à ne lui communiquer, par agitation de l'huile, aucun mouvement. On peut alors, en abaissant graduellement la température (nous avons vu qu'il était facile de le faire ainsi que de la maintenir à un niveau bien constant), refroidir le corps fondu et le maintenir en surfusion. Dans ces conditions, en mesurant les pressions au manomètre, on détermine les tensions de dissociation du composé surfondu, et si l'on reporte ces déterminations sur une courbe, à l'échelle des précédentes, on constate que cette courbe se place exactement comme suite de la courbe *b*. C'est la portion *c* qui vient d'être obtenue.

Il arrive un moment où, la température continuant à s'abaisser, la surfusion cesse brusquement; le manomètre remonte alors, indiquant une certaine pression à cette température de cessation de la surfusion, et cette pression

est précisément égale à celle qui correspond, à cette température, à la dissociation du composé solide. On obtient un point sur la portion *a* de la courbe.

Dissociation du composé $\text{CdI}^2 (\text{C}^6\text{H}^7\text{Az})^2$.

	Températures.	Pression en centimètres de mercure.
	^o	cm
	20	2,00
	45	5,5
	53	7,00
	63	9,50
	70	12,00
	81	15,50
Portion <i>a</i>	100	22,25
	105	23,5
	125	30,5
	142	38,5
	155	44,25
	166	51
	173	55,5
	177	58
	183	62,5

La fusion se produit :

Portion <i>b</i>	183 ^o	56,5
	184	57,00
	190	65,00
	197	73,5
	202	81,5

On laisse la température s'abaisser :

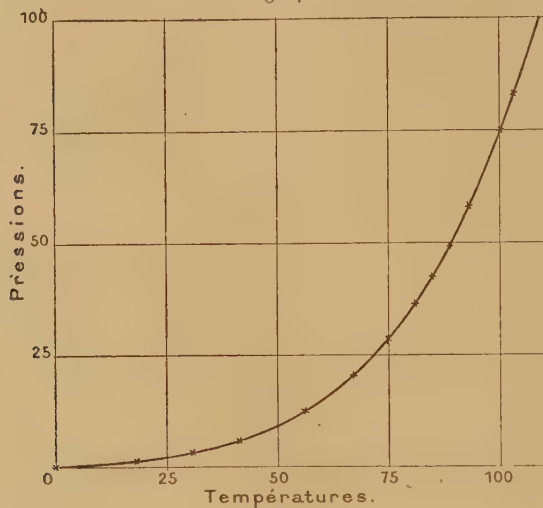
Portion <i>c</i>	170 ^o	44,50
	155	33,50
	132	18,25

La surfusion cesse, et la pression remonte à 34,5, nombre de la portion *a* compris entre 125° et 140°.

3. *Dissociation du composé de bromure de cadmium*

et d'aniline $\text{CdBr}^2(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az})^2$ (fig 4). — En opérant comme il a été indiqué plus haut, on obtient le tableau

Fig. 4.



suivant :

Tension de dissociation du composé $\text{CdBr}^2(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az})^2$

Températures.	Pression en centimètres de mercure.
^o	cm
19	1,50
31	3,25
42	5,50
56	11,75
67	19,50
75	27,50
81	35,50
89	48,25
93	57,00
100	75,00
103	83,50

Par continuation de la courbe, on peut, comme je l'ai indiqué précédemment, évaluer approximativement la

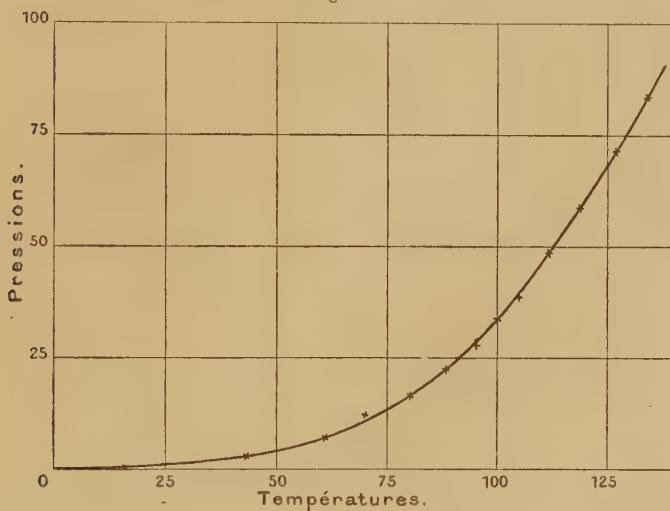
pression de vapeur de l'aniline au moment de la fusion.

Entre 120° et 125°	la pression est de 2 ^{atm}
» 130 » 135	» 2 $\frac{1}{2}$
» 145 » 150	» 3
.....	

A 215° la fusion se produit; à ce moment la pression peut être évaluée à 6 atmosphères environ.

4. *Dissociation du composé de bromure de zinc et d'orthotoluidine* $\text{ZnBr}^2(\text{C}^7\text{H}^9\text{Az})^2\alpha$.

Fig. 5.



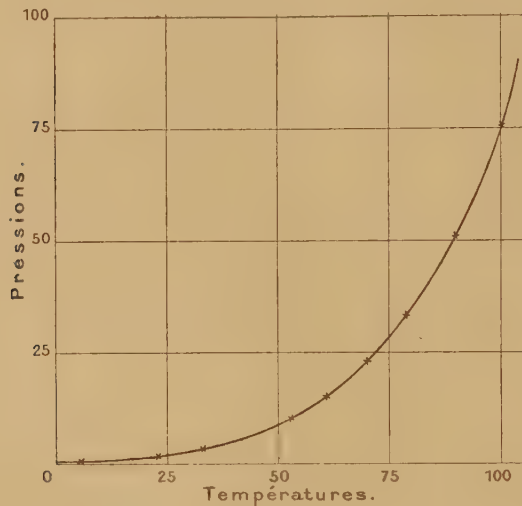
Tension de dissociation du composé $\text{ZnBr}^2(\text{C}^7\text{H}^9\text{Az})^2\alpha$ (fig. 5).

Températures.	Pression en centimètres de mercure.
15°	0,50
43	2,75
61	6,50
80	16,50
88	22,50
95	27,75
100	34,00
105	38,25
112	48,35
120	59,25
128	72,25
135	84,00

La fusion de ce composé peut être obtenue en tube scellé sous la pression de vapeur de l'orthotoluidine qui se dégage par la dissociation, à la température de 219° , et sous une pression évaluée à 3^{atm} , 5 environ.

5. *Dissociation du composé d'iodure de cadmium et de pyridine* $\text{CdI}^2(\text{C}^5\text{H}^5\text{Az})^2$.

Fig. 6.



Tension de dissociation du composé $\text{CdI}^2(\text{C}^5\text{H}^5\text{Az})^2$ (fig. 6).

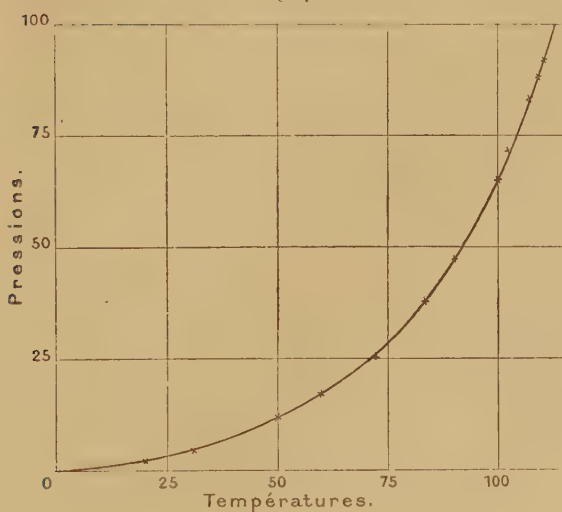
Températures.	Pression en centimètres de mercure.
0	
5	0,25
23	2,00
33	3,75
53	10,25
61	15,25
79	32,75
90	50,75
100	75,25

6. *Dissociation du composé d'iodure d'argent et de picoline* $\text{AgI}(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az})^{\frac{3}{2}}$.

Tension de dissociation de $\text{AgI}(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az})^{\frac{3}{2}}$ (fig. 7).

Températures.	Pression en centimètres de mercure.
0	0,50
20	1,75
31	4,25
50	11,75
60	17,25
72	25,25
83	38,00
90	47,50
100	66,00
102	71,25
107	83,00
110	92,00

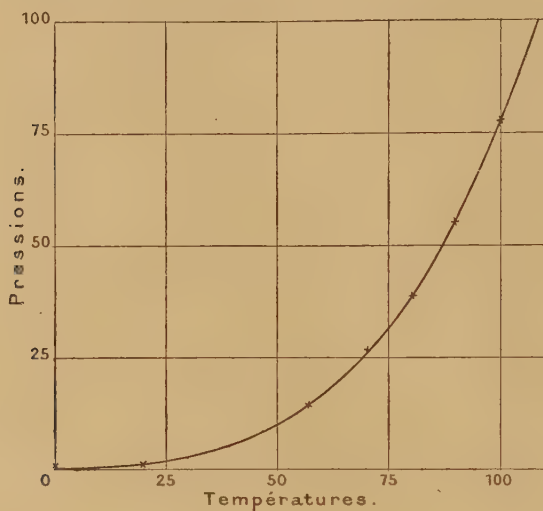
Fig. 7.



7. *Dissociation du composé de sulfate de cuivre anhydre et de pyridine $\text{SO}^1\text{Cu}(\text{C}^5\text{H}^5\text{Az})^1$.* — Comme nous le verrons plus loin dans l'étude des sels de cuivre, le sulfate de ce métal, soigneusement privé d'eau, absorbe

les vapeurs de pyridine, donnant ainsi naissance à un composé dissociable.

Fig. 8.



Le Tableau suivant donne la tension de dissociation correspondant à diverses températures.

Tension de dissociation (fig. 8).

Températures.	Pression en centimètres de mercure.
0°	0,25
20	0,75
58	14,25
70	26,00
80	38,50
90	54,75
100	77,00

CINQUIÈME PARTIE.

ÉTUDE DE QUELQUES COMPOSÉS FORMÉS PAR LES SELS DE CUIVRE,
LES BASES ORGANIQUES ET LES BASES DE LA SÉRIE PYRIDIQUE.

L'ammoniaque, en se combinant aux sels de cuivre en dissolution, donne la plupart du temps des liqueurs d'une coloration bleu intense et que l'on a appelées des *eaux célestes*. Leur évaporation donne les sels cupro-ammoniques. Ils sont en nombre considérable.

De plus, il était naturel de comprendre le cuivre parmi les métaux susceptibles de donner des sels avec les bases organiques, l'étude que j'ai entreprise ayant pour but de comparer ces bases à l'ammoniaque et le cuivre jouissant au plus haut point de cette faculté; il s'est aussi trouvé que les bases pyridiques donnaient des *eaux célestes*.

Leur nombre m'a décidé à faire de leur étude un Chapitre spécial.

A. — Aniline.

Nous avons vu précédemment que certains sels de cuivre se combinaient avec l'aniline : sels cuivreux étudiés par Saglier, sels cuivriques par Destrem. Le sulfate de cuivre s'est combiné à l'aniline, et le sel résultant a été étudié par Lachowicz et Baudrowski; d'autres sels de cuivre m'ont donné des composés bien définis.

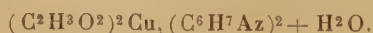
1. *Acétate de cuivre*. — Lorsque dans une dissolution aqueuse d'acétate de cuivre, on verse une solution alcoolique d'aniline, la liqueur devient immédiatement d'une couleur plus foncée, et bientôt se prend en une masse de petits cristaux de couleur vert noir, qui, si l'on aban-

donne à l'air libre la liqueur qui les contient, deviennent bruns. Il faut, si l'on veut éviter cette altération, opérer dans une atmosphère d'acide carbonique; l'appareil qui m'a servi se compose d'un récipient fermé d'un bouchon percé de deux trous; dans l'un passe un tube à brome destiné à contenir la dissolution alcoolique d'aniline, dans l'autre un tube qui amènera l'acide carbonique.

L'acétate de cuivre est dissous dans de l'eau bien privée d'air et placé au fond du vase. On commence par faire passer un courant d'acide carbonique; les robinets sont ensuite fermés. On introduit l'aniline dans le tube à brome et, la laissant tomber goutte à goutte dans la dissolution de sel, la réaction se produit. Dans ces conditions, les cristaux formés, constitués par de petites aiguilles microscopiques, sont moins altérables; on peut les sécher rapidement entre deux plaques poreuses, et les conserver dans une atmosphère d'acide carbonique.

Ils sont solubles dans l'eau qu'ils colorent en vert foncé, plus solubles dans l'alcool, mais la solution aqueuse de ce corps se décompose rapidement, surtout par élévation de température.

Leur composition répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	17,30	17,28
C.....	52,35	52,24
H.....	5,43	5,44
Az.....	7,56	7,62
O.....	17,36 par diff.	17,42
	100,00	100,00

L'eau correspond à 4,66 pour 100, ce qui donne la formule indiquée.

Lorsque, à la dissolution d'acétate de cuivre, on ajoute de l'aniline, puis un excès d'acide acétique, le précipité formé se redissout et la liqueur devient verte. On recueille par évaporation des cristaux vert clair, constitués par un sel double. Ce sel est formé de très petites aiguilles légères, soyeuses, solubles dans l'eau et dans l'alcool, sans décomposition, fusibles par élévation de température dans leur eau de cristallisation. Si l'on continue à chauffer l'acide acétique s'échappe, en même temps que l'aniline; ils s'enflamment tous deux, et il reste comme résidu de l'oxyde de cuivre noir.

Leur composition répond à la formule :



comme le montre le Tableau :

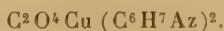
	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	12,80	13,02
C.....	48,32	49,23
H.....	5,72	5,75
Az.....	5,58	5,75
O	27,58 par diff.	26,25
	100,00	100,00

L'eau correspond à 3,48 pour 100, ce qui donne la formule indiquée.

2. *Oxalate de cuivre.* — L'oxalate de cuivre pulvérisé est trituré avec un excès d'aniline. La matière s'épaissit, et rapidement se prend en une masse verte. Cette masse est essorée entre deux feuilles de papier buvard pour faire partir l'excès d'aniline, et enfin comprimée entre deux plaques poreuses pour la sécher. Il reste une poudre de couleur vert foncé, que l'on reconnaît à la loupe être formée d'un amas de petits cristaux durs.

Ces cristaux sont altérables à l'air qui les brunit quand ils sont humides. Ils le sont beaucoup moins quand ils sont secs. L'eau les dissout en se colorant en vert, mais cette coloration change bientôt et passe au brun. Une faible élévation de température active cette décomposition. L'alcool les dissout aussi et prend une belle coloration vert clair, mais passant rapidement au noir.

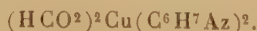
Le sel perd de l'aniline par l'action d'une douce chaleur ou par une exposition prolongée à l'air, il devient brun en même temps; chauffé, il brûle avec une flamme jaunâtre et fuligineuse, bordée de vert; la composition de ce sel répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cu	18,89	18,81
C	49,82	49,77
H	4,26	4,15
Az	8,14	8,29
O.....	18,89 par diff.	18,98
	100,00	100,00

3. *Formiate de cuivre.* — Réduit en poudre et mis en digestion avec l'aniline, le tout ne tarde pas à se prendre en une masse verte qui est constituée par de très petits cristaux, comme on peut s'en rendre compte à la loupe. On les sèche sur une plaque poreuse. Ils sont solubles dans l'eau qu'ils colorent en vert, ainsi que dans l'alcool. Ce composé perd de l'aniline par l'exposition à l'air ou par une faible élévation de température. Il brûle quand elle s'élève davantage, en laissant comme résidu de l'oxyde de cuivre.

Sa composition répond à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	18,82	18,72
C.....	49,56	49,48
H.....	4,87	4,71
Az.....	8,12	8,25
O.....	18,63 par diff.	18,86
	100,00	100,00

B. — Pyridine.

Les composés formés par l'union de la pyridine avec certains sels de cuivre ont été étudiés par divers auteurs, mais sans en faire une étude d'ensemble :

M. R. Varet ⁽¹⁾ combina les sels halogénés cuivreux avec cette base ; Lang ⁽²⁾, en 1888, avait donné le composé du chlorure cuivrique avec la pyridine.

Lang unit le sulfate de cuivre avec cette base ; avant lui Jørgensen s'en était occupé.

M. Føerster ⁽³⁾ étudia l'eau céleste résultant de l'action de la pyridine sur l'acétate de cuivre en dissolution aqueuse et donna la formule de deux composés, l'un contenant 2 molécules, l'autre une seule molécule de base.

Quelque temps auparavant K. Seubert et Rauter ⁽⁴⁾ avaient combiné l'oxalate cuivrique et la pyridine, attribuant à leur composé la formule



1. *Sulfate de cuivre anhydre et pyridine.* — Le sulfate de cuivre, soigneusement desséché, est placé sous une

(1) VARET, *Bull. Soc. Chim.*, loc. cit., 1^{re} série, p. 843 ; 1891.

(2) LANG, *D. ch. Gesell.*, t. XXI, p. 1578.

(3) FØRSTER, *D. ch. Gesell.*, t. XXV, p. 3416 ; 1893.

(4) SEUBERT et RAUTER, *D. ch. Gesell.*, t. XXV, p. 2821.

cloche, dans un verre de montre ; auprès de lui, dans un vase est versée de la pyridine. Les vapeurs emplissent la cloche et sont absorbées par le sulfate qui change de couleur en devenant d'un bleu intense. Il s'est ainsi transformé en une poudre amorphe bien homogène, et au bout d'un temps plus ou moins long, l'absorption s'arrête, donnant lieu à un composé défini.

La moindre élévation de température lui fait perdre de la pyridine, mais à une température déterminée, cette perte s'arrête pour une pression fixe de la vapeur de cette base. Autrement dit, ce corps possède une tension de dissociation. J'ai étudié ailleurs ce phénomène (p. 75).

Il est très soluble dans l'eau qu'il colore en bleu céleste. La liqueur évaporée lentement se concentre et laisse déposer des cristaux bleus identiques à ceux signalés par W. Lang, sous le nom de *sulfate cuprodipyrindique*.

Le composé bleu que j'ai obtenu correspond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
SO ⁴ Cu	33,49	33,55
Pyridine.....	66,51	66,45
	100,00	100,00

Deux composés du sulfate de cuivre hydraté avec la pyridine ont été déjà signalés par W. Lang, d'une part, et Jörgensen, d'autre part. On peut en obtenir un autre en se plaçant dans des conditions différentes.

Si l'on fait à l'ébullition une dissolution saturée de sulfate de cuivre dans l'eau, et qu'on y verse un grand excès de pyridine, on voit se redissoudre le précipité qui s'était formé, sulfate cuprodipyrindique de Jörgensen, composé amorphe ; mais si l'on évapore la liqueur rapidement,

on voit se déposer de gros cristaux bleus, répondant à la formule



comme le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	13,39	13,35
SO ⁴	20,26	20,19
C.....	50,58	50,47
H.....	4,02	4,20
Az.....	11,72	11,79
	99,97	100,00

L'eau correspondant à 10,20 du poids du sel, sa formule doit être écrite avec 4H²O.

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, mais en même temps sont décomposés par elle, surtout à chaud. La liqueur se trouble, devient laiteuse, et il se dépose en même temps un corps qui n'est autre que celui décrit par W. Lang.

Ce corps s'effleurit à la température ordinaire, devenant vert bleu par perte de pyridine. Chauffé sur une lame de platine, il commence par fondre dans son eau de cristallisation; la pyridine bientôt s'enflamme, et il continue à brûler avec une flamme très éclairante bordée de vert, laissant un résidu d'oxyde de cuivre.

2. *Sulfate double de cuivre et de pyridine.* — Lorsque à la liqueur bleu céleste précédente, provenant de la solution du corps à quatre molécules de pyridine dans un excès de pyridine, on ajoute de l'acide sulfurique, la liqueur s'éclaircit instantanément et, de bleu très foncé qu'elle était, devient verte. Si on la fait évaporer dans le vide, on voit se déposer des cristaux bleus formés de prismes assez longs qui, s'enchevêtrant dans le fond du cristalliseur, forment une croûte solide.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau, sans décomposi-

tion; ils la colorent en bleu vert. Ils sont extrêmement solubles dans l'eau aiguisée par l'acide sulfurique, et, dans ce cas, leur solution est presque incolore. Ils répondent à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	12,50	12,36
SO ⁴	56,50	56,08
C.....	23,18	23,37
H.....	2,72	2,74
Az.....	5,31	5,45
	100,21	100,00

L'eau, qui représente 17,41 pour 100 du poids du sel, correspond à 6 molécules.

Ce sel est analogue au sulfate double de cuivre et d'ammoniaque.

Si on le chauffe, il fond en un liquide vert foncé dans son eau de cristallisation, la pyridine s'échappe et s'enflamme, et le corps continue à brûler, quoique difficilement. Il reste comme résidu un champignon d'oxyde de cuivre.

3. *Azotate de cuivre et pyridine.*— L'azotate de cuivre, mis en dissolution dans l'eau, est précipité par la pyridine : c'est de l'oxyde de cuivre hydraté bleu ciel qui vient se rassembler au fond du vase. Cet oxyde est soluble dans un très grand excès de pyridine, assez difficilement d'ailleurs; en même temps, la température s'élève au point qu'il est difficile de tenir à la main le vase où s'effectue la réaction; la couleur change et devient bleu indigo foncé.

La cristallisation de la liqueur se produit par simple refroidissement. On recueille ainsi de gros cristaux prismatiques bleu indigo dont la composition répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	12,50	12,59
C.....	47,60	47,66
H.....	4,01	3,97
Az.....	16,72	16,68
O.....	19,17 par diff.	19,10
	100,00	100,00

L'eau représente 17,78 pour 100 du poids du composé, ce qui conduit à $6\text{H}^2\text{O}$.

Ces cristaux correspondent au composé analogue de l'ammoniaque $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}(\text{Am})^4$, sel étudié par Kane et Marignac.

Comme lui, si on le chauffe à une température relativement basse, il déflagre vivement.

Chauffé dans un courant d'air, il perd en même temps de l'eau et de la pyridine, en même temps qu'il change de couleur en passant au bleu clair.

Cette perte de pyridine se fait dès la température ordinaire à l'air libre. Les cristaux bleu foncé qui constituent le composé se ternissent rapidement à la surface en se recouvrant d'une poudre bleu clair. Cette transformation est rapide lorsque les cristaux sont pulvérisés. On obtient, dans ce cas, une poudre violette en même temps que l'on perçoit une forte odeur de pyridine et, au bout de peu de temps, la masse entière est transformée en un second composé bleu clair, de formule :



La perte d'eau se faisant en même temps que la perte de pyridine, voici comment j'ai opéré pour doser ces deux corps : un poids connu de matière pulvérisée, est mélangé intimement avec un excès de chaux vive. Dans ces conditions, une exposition dans une atmosphère sèche à la température ordinaire donne lieu au départ d'une partie de la pyridine ; l'eau est retenue par la chaux et l'on passe du pre-

mier composé au second; je m'en suis assuré en chassant la pyridine restante par une base et en la dosant alcalimétriquement. Il est dès lors facile de calculer quelle est, pour 100, la quantité de pyridine du premier composé.

Si, d'autre part, le sel est mis en dissolution dans l'eau et qu'on traite la liqueur à l'ébullition par un excès de potasse, toute la pyridine sera chassée, et l'on pourra, en recevant ces vapeurs dans une liqueur titrée oxalique, par exemple, doser facilement la quantité de pyridine qu'il contenait.

En faisant, d'autre part, une analyse organique, le poids d'hydrogène obtenu (en même temps que celui du carbone) représentera le poids de cet élément contenu en même temps dans la pyridine et dans l'eau. Or, je sais combien il y a de pyridine dans le corps, j'en conclus immédiatement combien il y a d'eau.

La formule du second composé est, comme je l'ai dit plus haut :



comme le montre sa composition :

	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	20,62	20,78
C.....	39,54	39,27
H.....	3,39	3,27
Az.....	18,22	18,33
O.....	18,23 par diff.	18,35
	100,00	100,00

L'eau entre pour 19,19 pour 100 du poids du composé, ce qui conduit à écrire la formule du sel avec $4 \text{H}^2 \text{O}$.

C'est une poudre bleu clair, soluble dans l'eau qu'elle colore en bleu et qui, humectée légèrement, prend une coloration bleu indigo quand on chauffe ce sel avec précaution; la pyridine qui s'échappe brûle avec une flamme bordée de vert; il fond préalablement dans l'eau qu'il con-

tient encore; la fin de la combustion est marquée par une petite explosion. La matière déflagre quand l'élévation de température est brusque. Le résidu est de l'oxyde de cuivre noir.

Si on la chauffe à la température de 100° dans un courant d'air sec, après l'avoir placée dans une nacelle, et pendant un temps très long, sa couleur change légèrement et devient verdâtre. Cette coloration est due à une nouvelle perte de pyridine. Le résidu est de l'azotate de cuivre; car une analyse n'y décèle plus de carbone.

4. *Acétate de cuivre et pyridine.* — F. Foerster avait déjà signalé ⁽¹⁾ que l'acétate de cuivre pulvérisé donnait, au contact de la pyridine, un corps de coloration bleue et de formule :



J'ai obtenu ce sel cristallisé en faisant une dissolution bouillante d'acétate de cuivre dans l'eau ou dans l'alcool, en la traitant par un grand excès de pyridine, et en faisant évaporer le plus rapidement possible. Il se dépose dans ces conditions de petites tablettes bleu foncé qu'on peut recueillir. Elles sont très altérables à l'air et se transforment, comme l'a fait observer le précédent auteur, en sel monopyridique.

Si la dissolution d'acétate de cuivre dans l'alcool est d'une concentration faible, et qu'on fasse évaporer après avoir traité la liqueur par la pyridine, on voit se déposer sur les parois, lorsque tout le liquide est évaporé, une croûte cristalline pailletée formée de petites lamelles fort brillantes. C'est l'acétate de cuivre contenant 1 molécule de pyridine qui a cristallisé avec de l'alcool de cristallisation. Il est inaltérable à l'air à la température ordinaire.

5. *Acétate double de cuivre et pyridine.* — Si l'on verse un excès d'acide acétique dans la liqueur bleue ob-

(¹) *D. ch. Gesell.*, t. XXV, p. 3416; 1893.

tenue en traitant la dissolution d'acétate de cuivre dans l'eau par la pyridine, on n'observe rien de particulier, mais le liquide évaporé laisse déposer des cristaux d'un acétate double de cuivre et de pyridine répondant à la formule :

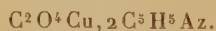


	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	13,89	13,81
C.....	47,27	47,01
H.....	5,26	5,22
Az.....	5,19	5,26
O.....	28,39 par diff.	28,70
	100,00	100,00

L'eau entrant dans la proportion de 7,05 pour 100 du sel, on est conduit à écrire sa formule avec $2H^2O$.

Ce sel se présente sous la forme de gros cristaux vert foncé, néanmoins d'une coloration plus claire que ceux dus à la combinaison de l'acétate de cuivre avec la pyridine. Ce sont des tablettes hexagonales raccourcies, qui, facilement à l'air, perdent de l'acide acétique. Quand ils sont réduits en poudre ils dégagent une forte odeur de cet acide. Chauffés, ils sont décomposés, perdent de la pyridine qui s'enflamme bientôt et le corps brûle ensuite, laissant un résidu d'oxyde de cuivre. Peu solubles dans l'eau froide qu'ils colorent en bleu, ils ne sont pas décomposés par l'eau bouillante.

6. *Oxalate de cuivre et pyridine.* — K. Seubert et G. Rauter ⁽¹⁾ ont combiné l'oxalate de cuivre à la pyridine et obtenu le sel :



On peut obtenir un composé contenant quatre molécules de base, en opérant de la façon suivante :

L'oxalate de cuivre est mis au contact de la pyridine

(¹) K. SEUBERT et G. RAUTER, *D. ch. Gesell.*, t. XXV, p. 2821.

aqueuse et le tout est porté à l'ébullition. On voit bientôt la liqueur surnageante prendre la couleur bleu céleste. Cette liqueur, par cristallisation, laisse déposer, au bout d'un temps assez long, de petits cristaux bleu très foncé, en tablettes prismatiques, et dont la composition répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	13,93	13,58
C.....	56,27	56,47
H.....	4,32	4,28
Az.....	11,77	11,98
O.....	13,71, par diff.	13,69
	100,00	100,00

L'eau entre pour 7,50 pour 100 dans la constitution du sel, ce qui correspond à $2\text{H}^2\text{O}$.

Il perd aisément de la pyridine, dès la température ordinaire et, au bout de peu de temps, se transforme en donnant le sel bleu clair des auteurs précités.

7. *Formiate de cuivre et pyridine.* — Le formiate de cuivre cristallisé, de formule $(\text{CO}^2\text{H})^2\text{Cu} + 4\text{H}^2\text{O}$, en solution (solubilité, 8 pour 100), traité par la pyridine, donne instantanément une liqueur bleu foncé qui laisse déposer par évaporation des cristaux tabulaires bleu indigo, dont la composition répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	13,72	13,52
C.....	56,13	56,25
H.....	4,61	4,66
Az.....	11,82	11,92
O.....	13,72 par diff.	13,65
	100,00	100,00

L'eau entre pour 13,25 pour 100 dans la constitution

de ce corps, ce qui correspond à $4\text{H}^2\text{O}$. Ces cristaux sont décomposables par la chaleur; ils perdent facilement de la pyridine par élévation de température en même temps que de l'eau et fournissent comme résidu une substance verdâtre de composition indéterminée.

Si l'on continue à élever la température, la pyridine bientôt s'enflamme, brûle avec une flamme verte, éclai-rante. Le résidu est de l'oxyde de cuivre noir.

C. — Picoline.

Comme son homologue supérieur la pyridine, la pico-line en se combinant aux sels de cuivre en solution aqueuse ou alcoolique donne naissance à des solutions d'un bleu intense, tirant sur le violet et que l'on peut, par analogie avec l'ammoniaque, nommer des *eaux célestes*. Par évapo-ration il y a dépôt de cristaux contenant la base unie en proportions variables avec le sel de cuivre considéré. J'ai fait l'étude des différents corps formés par l'union des sels de cuivre les plus importants avec la picoline. A ma connaissance, l'étude d'une telle action n'avait point en-core été faite.

1. *Chlorure cuivrique et picoline*. — Lorsque, dans une dissolution alcoolique de chlorure cuivrique, on verse quelques gouttes de picoline, on observe immédiatement un précipité vert sale, non homogène: si l'on ajoute avec précaution et goutte à goutte la base, en agitant constam-ment, il arrive un moment où tout le précipité est redis-sous. La liqueur est alors vert foncé. Si on l'abandonne à elle-même, quelques instants plus tard, on constate que la température s'est élevée spontanément, comme on peut le reconnaître à la main; mais en même temps, et presque tout à coup, la coloration change et, de verte, devient bleu foncé, en même temps qu'elle reste limpide; peu après, elle se trouble et laisse déposer une bouillie épaisse d'ai-guilles microscopiques que l'on peut recueillir.

Ces fins cristaux constituent un corps bleu clair dont on peut représenter la composition par la formule :



comme le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	20,02	19,81
Cl.	22,14	22,14
C.....	44,79	44,93
H.....	4,39	4,48
Az.....	8,60	8,64
	100,04	100,00

L'eau entrant dans la proportion de 13,33 pour 100 dans sa composition, il entre donc 2 molécules d'eau dans la formule de ce corps.

Il est très peu altérable à l'air à la température ordinaire, mais, chauffé au-dessus de 100°, il s'enflamme vivement et brûle avec une flamme brillante, laissant un résidu d'oxyde de cuivre noir. Il n'est soluble ni dans l'eau ni dans l'alcool à la température ordinaire, ce qui permet de le laver sur le filtre. Mais, par élévation de température, au contact de l'eau, la liqueur se trouble, devient laiteuse, et au fond du vase se rassemble un précipité d'oxy-chlorure vert :



On peut dissoudre le corps précédent dans la picoline en chauffant au bain-marie. La liqueur obtenue est d'un bleu intense, comme la solution d'où se sont précipités les premiers cristaux; par évaporation on obtient un nouveau corps cristallisé.

Ce dernier n'est pas altérable sensiblement à l'air libre à la température ordinaire; si on le chauffe doucement il perd de la picoline, et l'on retombe sur le corps précédent. Il résulte de la transformation de ce dernier. Il

est soluble dans l'eau et dans l'alcool sans décomposition.

Sa composition répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cu	12,72	12,33
Cl	13,99	14,07
C	56,72	56,86
H	5,62	5,55
Az	10,82	11,05
	99,87	100,00

L'eau entre pour 6,59 pour 100 dans sa composition, ce qui correspond à $2 \text{H}^2 \text{O}$.

Ces cristaux, abandonnés pendant plusieurs jours dans le vide sec, ou maintenus plusieurs heures à 100° , se transforment en une poudre brune : ils ont perdu de l'eau ; cette dernière, à leur contact, prend une coloration vert clair ; si l'eau est mise en excès et que l'on chauffe, le corps subit une décomposition complète : l'eau se trouble et devient laiteuse.

2. *Chlorure double de cuivre et de picoline.* — Le précipité obtenu précédemment, ou la liqueur bleue provenant de la transformation spontanée de la solution de chlorure cuivrique traitée par la picoline, étendue d'acide chlorhydrique, donnent tous deux une même liqueur limpide vert jaunâtre clair. Si on la fait évaporer, il se dépose des cristaux jaune rougeâtre et constituant un sel double. Sa formule est la suivante :



	Trouvé.	Calculé.
Cu	16,22	16,13
Cl	36,12	36,08
C	36,62	36,58
H	3,18	3,59
Az	7,01	7,12
	99,65	100,00

L'eau entre pour 8,38 pour 100 dans la constitution de ce sel, ce qui correspond à $2\text{H}^2\text{O}$.

Ce sel est très soluble dans l'eau, à laquelle il donne une coloration jaune verdâtre quand la solution est assez concentrée et une coloration bleue quand cette solution est très étendue. Il est soluble dans l'alcool, et se décompose par élévation de température.

3. *Sulfate de cuivre anhydre et picoline.* — Le sulfate de cuivre, soigneusement privé d'eau et placé sous une cloche dans une atmosphère de picoline, l'absorbe en changeant de couleur : il devient verdâtre, et la poudre homogène que l'on obtient au bout d'un temps assez long, a une composition bien définie. Le sulfate de cuivre a fixé 4 molécules de picoline, donnant un corps de formule :



pomme le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
SO^4Cu	29,98	30,01
Picoline.....	70,08	69,99
	100,06	100,00

Une élévation de température lui fait perdre toute sa picoline et le sulfate de cuivre anhydre reste seul.

4. *Sulfate de cuivre et picoline.* — La picoline versée dans une dissolution aqueuse chaude et concentrée de sulfate de cuivre y détermine un abondant précipité verdâtre d'oxychlorure de cuivre qui se forme au bout d'un certain temps.

Si l'on filtre la partie surnageante de coloration bleue, on obtient par évaporation des cristaux prismatiques taillant les parois. Leur composition répond à la formule :



Ce corps perd, en s'altérant et devenant violet, de la

picoline dès la température ordinaire, en même temps que de l'eau ; une élévation de température modérée, en même temps que prolongée, en chasse toute l'eau et toute la picoline.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau froide sans décomposition. L'eau chaude les détruit en donnant de l'oxy-chlorure de cuivre.

	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	18,40	18,38
C.....	27,82	27,78
H.....	41,69	41,65
Az.....	4,26	4,09
O.....	8,02	8,10
	100,19	100,00

L'eau entre pour 20,60 pour 100 dans la constitution du sel, ce qui exige $5\text{H}^2\text{O}$ dans sa molécule.

5. *Azotate de cuivre et picoline*. — L'azotate de cuivre en solution aqueuse, traité par la picoline, donne lieu, avec une notable élévation de température, à un précipité verdâtre, amorphe, difficilement soluble dans un excès de picoline ; il reste toujours une partie de ce précipité qu'on ne peut pas dissoudre. La partie surnageante qui, ainsi que le précipité primitif, a pris une coloration bleu intense, est filtrée et évaporée. Au bout de quelques jours, il se dépose au fond du vase où l'on fait l'évaporation un amas de petits cristaux brillants, bleu indigo, en forme de losanges plats ; leur composition répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	11,41	11,37
C.....	51,56	51,47
H.....	5,17	5,01
Az.....	14,89	15,01
O... ..	16,97 par diff.	17,14
	100,00	100,00

Ce corps contient 16,20 pour 100 d'eau, il cristallise donc avec $6\text{H}^2\text{O}$.

Par exposition à l'air libre, et à la longue, ces cristaux changent de couleur et deviennent violets; transformation analogue à celle que subissent les cristaux résultant de la combinaison de l'azotate de cuivre et de la pyridine. Ils perdent de la picoline et de l'eau par élévation de température et donnent le composé :



Chauffés brusquement, ces cristaux commencent par fondre en une masse verdâtre boursouflée, puis déflagrent tout à coup, en laissant un résidu noir d'oxyde de cuivre.

Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool froid, sans décomposition, mais si l'on élève la température, en même temps que l'on perçoit l'odeur de la picoline, la liqueur se trouble et ils sont décomposés.

5. *Oxalate de cuivre et picoline.* — Lorsque sur l'oxalate de cuivre bien desséché on verse de la picoline, on voit immédiatement la poudre changer de couleur; de bleu très clair qu'elle était, elle devient bleu foncé, en même temps qu'elle se prend en une masse constituée par de petits cristaux parallélépipédiques. Si on l'abandonne pendant quelque temps à elle-même, certains d'entre eux grossissent aux dépens des autres, et l'on peut recueillir des cristaux brillants d'un sel bleu foncé, dont on peut représenter la constitution par la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	12,24	12,13
C.....	60,07	59,59
H.....	5,46	5,39
Az.....	10,52	10,69
O.....	11,71 par diff.	12,20
	100,00	100,00

L'eau entre pour 6,2 pour 100 dans sa composition, ce qui correspond à $2\text{H}^2\text{O}$.

Ce corps, chauffé vers 40° , et maintenu à cette température, devient vert feuille, en même temps qu'il perd de la picoline que l'on peut percevoir à son odeur.

A ce moment, il ne contient plus que deux molécules de picoline, et il garde cette composition. Si l'on continue à chauffer, en élevant la température il se met à bouillonner et devient brun, la picoline s'enflamme alors, et, la décomposition achevée, il reste comme résidu de l'oxyde de cuivre.

Il n'est pas soluble dans l'eau qui le décompose à la température ordinaire. Le résidu de cette décomposition qu'on peut recueillir au fond du vase après ébullition ne contient plus de picoline : c'est de l'oxalate de cuivre.

7. *Acétate de cuivre et picoline.* — Dans une dissolution alcoolique d'acétate de cuivre, la picoline versée goutte à goutte, détermine un changement de coloration : la liqueur devient bleu foncé, et par évaporation laisse déposer des cristaux brillants, vert foncé, qui tapissent les parois du vase où l'évaporation s'est faite. Ils sont disposés en masses moirées, autour des centres vers lesquels ils convergent.

Leur composition peut être représentée par la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cu	11,51	11,47
C	60,80	60,70
H	6,22	6,14
Az	10,02	10,11
O	11,45 par diff.	11,58
	100,00	100,00

L'eau entre dans la proportion de 6,62 pour 100 du sel, ce qui conduit à écrire sa formule avec $2\text{H}^2\text{O}$.

D. — Lutidine.

Comme ses homologues supérieurs, la pyridine et la picoline, cette base est capable de se combiner aux sels de cuivre en solution, pour donner des composés bleu intense, se déposant des eaux célestes en cristaux quelquefois volumineux.

A ma connaissance, aucun composé de cet ordre n'avait été signalé.

1. *Chlorure cuivrique et lutidine.* — Si l'on verse dans une solution alcoolique de chlorure cuivrique de la lutidine, on voit immédiatement se former un précipité amorphe, vert jaunâtre, auquel on ne peut assigner aucune composition déterminée. Si, avec précaution, on ajoute de la lutidine goutte à goutte, et en agitant constamment, il arrive un moment où ce précipité s'est complètement redissous, et en même temps la température s'est sensiblement élevée : la liqueur est alors vert foncé. Si on l'abandonne à elle-même, elle devient au bout de peu de temps bleu foncé, subissant une transformation spontanée, et, en se refroidissant, se prend en une masse cristalline constituée par une bouillie de cristaux bleu clair dont la formule est :



	Trouvé.	Calculé.
Cu	18,39	18,30
Cl	20,31	20,37
C	48,32	48,20
H	5,24	5,17
Az	7,60	7,96
	99,86	100,00

L'eau de cristallisation correspond à 9,31 pour 100, c'est-à-dire à 2 H²O pour une molécule du composé.

Ces cristaux sont analogues à ceux donnés par la picoline dans les mêmes conditions.

Ils sont peu altérables à l'air à la température ordinaire; chauffés, ils s'enflamment au-dessus de 100° , en donnant comme résidu de l'oxyde de cuivre. Ce sel est soluble dans l'alcool chargé de lutidine, qu'il colore en bleu foncé. Il se dépose de cette solution au bout de quelques jours dans le fond du vase, et très rapidement sur les parois où le liquide grimpe, de petits cristaux tabulaires plats, en forme de rectangles et dont la composition répond à la formule:



	Trouvé.	Calculé.
Cu	11,32	11,28
Cl	12,72	12,62
C	59,82	59,73
H	6,54	6,40
Az	9,88	9,97
	100,28	100,00

La quantité d'eau, 6,12 pour 100, conduit à écrire cette formule avec deux molécules d'eau.

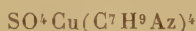
Ces derniers cristaux sont très altérables à l'air; au bout de peu de temps leur surface s'est ternie et est devenue bleu ciel. La transformation est complète et rapide quand on les réduit en poudre et qu'on les expose à l'air libre.

Solubles dans l'eau froide sans décomposition, la couleur de leur solution est bleu intense. Si l'on élève la température, la coloration change: vers 80° elle passe au vert, en même temps qu'il se produit un léger louche. Si l'on continue à chauffer et qu'on maintienne à l'ébullition pendant quelque temps, on voit se séparer des flocons bruns d'oxyde de cuivre.

Le premier composé, formé d'aiguilles bleu clair, peut d'ailleurs se transformer spontanément en tablettes bleues

constituant le second corps : quand on l'abandonne sur un filtre imbibé de picoline et qu'on recouvre le tout d'une cloche pour empêcher la volatilisation trop rapide de cette base, on voit, au bout de peu de temps, la masse bleu clair parsemée de petits centres bleu très foncé, et qui, si on les examine à la loupe, sont des tablettes rectangulaires : c'est le second composé.

2. *Sulfate de cuivre anhydre et lutidine.* — Le sulfate de cuivre anhydre absorbe des vapeurs de lutidine en changeant de couleur. Placé sous une cloche, après avoir été bien desséché, il absorbe peu à peu ces vapeurs et devient bleu verdâtre; au bout d'un certain temps, l'absorption cesse et l'on peut constater qu'il a fixé quatre molécules de base, se conduisant dans ces conditions comme lorsqu'il absorbe des vapeurs de pyridine ou de picoline. Une légère élévation de température lui fait perdre la base volatile qu'il avait absorbée, et le résidu est du sulfate de cuivre anhydre. La formule de ce composé est donc :



	Trouvé.	Calculé.
SO ⁴ Cu.....	59,91	59,84
Lutidine.....	40,22	40,16
	100,13	100,00

3. *Sulfate de cuivre hydraté et lutidine.* — La lutidine, versée avec précaution dans une dissolution concentrée et chaude de sulfate de cuivre, y détermine immédiatement un précipité bleu ciel d'oxyde de cuivre hydraté; en ajoutant un excès de lutidine et prenant la précaution d'agiter tout le temps, il arrive un moment où tout est exactement redissous. La liqueur possède alors une coloration bleu intense. On la laisse évaporer; il se dépose des cristaux bleus, en fines aiguilles, dont la composition répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	17,21	17,01
SO ⁴	25,72	25,70
C.....	45,00	44,98
H.....	4,89	4,88
Az.....	7,36	7,43
	100,18	100,00

Ce corps contient 19,39 pour 100 d'eau, ce qui conduit à écrire sa formule avec 5 H²O.

On peut obtenir plus rapidement ces cristaux en traitant la solution précédente concentrée, par l'alcool, la masse se prend alors en une masse feutrée de très petits cristaux bleu ciel. Ils sont solubles dans l'eau froide sans décomposition en la colorant en bleu, mais une faible élévation de température les détruit au sein du liquide; en les maintenant suffisamment longtemps à une température voisine de 150°, on obtient le sulfate de cuivre anhydre.

4. *Azotate de cuivre et lutidine.* — Si l'on prend une dissolution saturée d'azotate de cuivre chaude et qu'on la traite par la lutidine en excès, le précipité d'oxyde de cuivre formé au premier instant se dissout et la liqueur prend une coloration vert foncé. En s'évaporant, elle conserve sa limpidité, tout en devenant sirupeuse, mais, au bout de quelque temps, elle laisse déposer des cristaux volumineux bleu foncé, d'un sel dont la composition peut être représentée par la formule :



composition analogue à celle trouvée pour le même sel de cuivre et les bases homologues précédentes.

	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	10,39	10,31
C.....	50,10	50,13
H.....	5,80	5,85
Az.....	13,56	13,64
O.....	20,15 par diff.	20,07
	100,00	100,00

L'eau forme 14,97 pour 100 du poids du sel, ce qui conduit à la formule écrite avec $6\text{H}^2\text{O}$.

Ce sel est soluble dans l'eau, qu'il colore en bleu foncé, mais il est très peu soluble dans l'alcool froid, ce qui permet de le laver sur le filtre et de le débarrasser de l'eau mère qui le baigne. Quand on élève la température de la solution aqueuse jusqu'à l'ébullition, on perçoit une forte odeur de lutidine en même temps que la liqueur louchit. Quand on le chauffe sur une lame de platine, il commence par fondre dans son eau de cristallisation; la matière se boursoufle ensuite, et déflagre quand la température est suffisamment élevée, après que la lutidine s'est enflammée; on obtient comme résidu de l'oxyde de cuivre.

5. *Oxalate de cuivre et lutidine.* — L'oxalate de cuivre bien sec, mis au contact de la lutidine, semble ne pas subir d'action de la part de cette base, mais si l'on ajoute de l'eau bouillante, cette eau prend une coloration intense vert foncé. Si l'on filtre et qu'on fasse évaporer cette liqueur, on obtient des cristaux constitués par de très petites tablettes d'un corps dont la composition est :



	Trouvé.	Calculé.
Cu.....	17,42	17,38
C.....	52,50	52,53
H.....	4,88	4,92
Az.....	7,60	7,67
O.....	17,60 par diff.	17,50
	100,00	100,00

L'eau entre pour 8,91 dans la constitution du corps, ce qui exige $2\text{H}^2\text{O}$ dans sa formule.

Ce corps est altérable à l'air, où il s'effleurit rapidement, laissant comme résidu une poudre verte, de composition indéterminée. On peut en faire partir les dernières traces de lutidine en le chauffant doucement; il reste alors l'oxalate de cuivre bleu qui n'a pas subi de décomposition.

Si l'on élève la température brusquement, la lutidine s'enflamme en même temps que le corps brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert, laissant un résidu d'oxyde de cuivre.

E. — Collidine.

Tandis que les bases précédentes, en se combinant aux sels de cuivre, m'ont donné des composés bien cristallisés, il m'a été impossible d'obtenir par les mêmes procédés les corps résultant de l'union de la collidine avec les sels de cuivre que j'avais choisis.

Ainsi, la collidine mise au contact d'une solution aqueuse ou alcoolique de chlorure de cuivre, donne un précipité vert foncé qui devient immédiatement noir; avec beaucoup de peine, on peut le dissoudre dans un excès de collidiné, mais, si l'on cherche à faire cristalliser ce liquide, on ne peut y arriver et, finalement, par évaporation, il reste sur les parois du vase une sorte de vernis noir, sec, brillant, ressemblant à une laque dont on aurait enduit le fond du récipient.

Le même phénomène se produit avec le sulfate de cuivre en solution. De plus, si l'on cherche à faire absorber des vapeurs de collidine par le sulfate de cuivre desséché et anhydre, il y a bien combinaison, mais le sulfate noircit au fur et à mesure de cette absorption et l'on ne peut arriver à un composé de formule définie.

Avec l'azotate de cuivre, un précipité vert se forme, qu'on ne peut dissoudre dans un excès de base; il noircit d'ailleurs bientôt au sein du liquide dans lequel il a pris naissance.

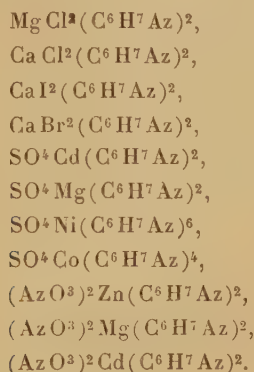
J'ai essayé de refroidir les solutions mises en présence sans obtenir de meilleurs résultats, quoique, dans ce cas, les transformations soient plus lentes à se produire. Cela semblerait prouver que les composés de la collidine, analogues à ceux obtenus avec les autres bases, existent réel-

lement, mais qu'ils ne sont pas stables dans les conditions ordinaires de température et au sein des dissolvants que j'ai employés.

CONCLUSIONS.

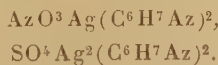
En résumé, j'ai montré :

I. Que l'aniline et ses homologues supérieurs, comme l'ammoniaque, peuvent se combiner à divers sels métalliques et j'ai préparé les nouveaux sels suivants, dont j'ai indiqué les propriétés : Avec l'aniline :



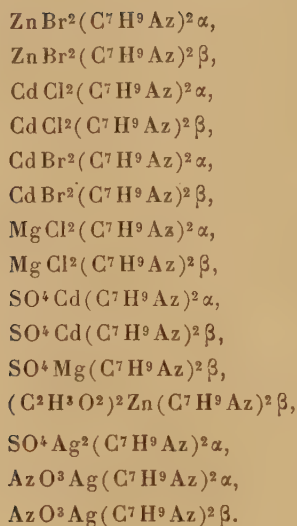
Ces formules montrent, qu'en général, le sel considéré fixe deux molécules d'aniline; on sait que le même fait a lieu pour les combinaisons ammoniacales.

Une mention spéciale doit être faite des composés de l'aniline avec l'azotate et le sulfate d'argent, à cause de l'analogie complète qui existe entre ces composés et ceux de l'ammoniaque et à cause de leur réduction facile.

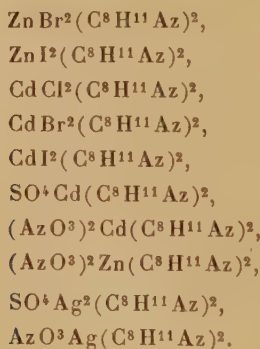


Les toluidines donnent les composés suivants. Je désigne par $(\text{C}^7\text{H}^9\text{Az})^\alpha$ l'orthotoluidine et par $(\text{C}^7\text{H}^9\text{Az})^\beta$ la

paratoluidine :



La métaxylylidine se comporte comme ses homologues inférieurs et m'a donné :



J'ai établi que les bases substituées à molécules plus complexes (la monoéthylaniline, par exemple) peuvent, comme les précédentes, se combiner aux sels des mêmes

métaux, et j'ai obtenu, cristallisées, les combinaisons :



ainsi que :



II. Les sels obtenus précédemment donnent, avec les sels d'amines, des sels doubles, en général déliquescents. J'ai ainsi obtenu avec l'aniline :



avec les toluidines :

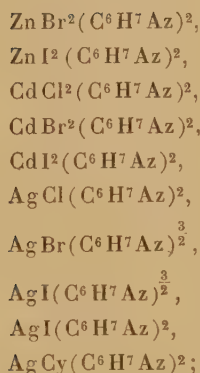


et avec la xyldine :

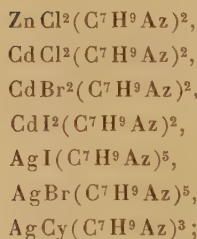


III. J'ai montré que les bases pyridiques donnent des combinaisons dont les formules sont semblables à celles des composés de la série anilique; la picoline correspondant à l'aniline, la lutidine aux toluidines, la collidine aux xyldines; j'ai préparé les composés nouveaux : Avec

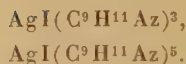
la picoline :



avec la lutidine :



avec la collidine :

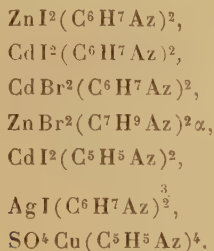


Les composés des sels d'argent avec les bases pyridiques sont cristallisés, ils ont une stabilité croissante du cyanure à l'iodure. Ils possèdent une tension de dissociation sensible à la température ordinaire; on peut, de plus, remarquer que le nombre des molécules de base fixées va en croissant de la picoline à la collidine.

IV. J'ai étudié la dissociation de quelques-uns de ces corps, dans le but d'établir une analogie nouvelle entre eux et les composés ammoniacaux. J'ai rencontré un cas particulièrement intéressant, celui du composé de l'aniline avec l'iodure de cadmium $\text{Cd I}^2(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az})^2$, qui a

fondu sous la pression de sa propre vapeur, et dont j'ai pu examiner la dissociation sous deux états : solide et liquide.

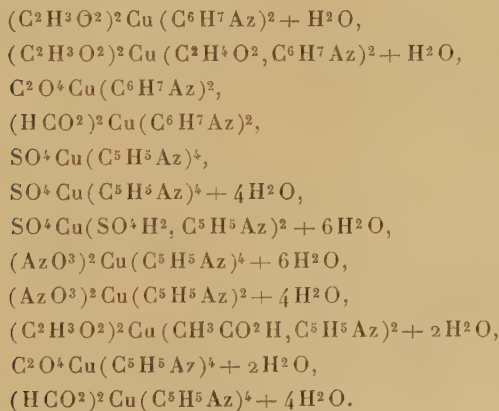
Les sels dont j'ai déterminé la courbe de dissociation sont les suivants :



V. J'ai montré que les bases de la série pyridique se comportaient comme l'ammoniaque au contact des sels cuivriques, et donnent des eaux célestes desquelles, par évaporation, on peut faire cristalliser des corps dont les formules sont, dans la plupart des cas, analogues à celles des sels de cuivre ammoniacaux.

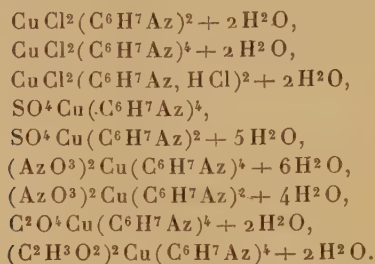
L'aniline m'a aussi donné des composés du même genre, mais qui ne présentent pas la remarquable coloration des corps précédents. J'ai fait choix de quelques sels de cuivre seulement.

J'ai obtenu les combinaisons :

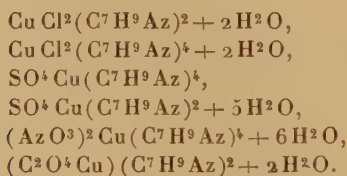


J'ai préparé cristallisé, le corps $(C^2H^3O^2)^2Cu(C^5H^5Az)^4$ qui était connu seulement amorphe.

Avec la picoline j'ai obtenu les sels suivants :



La lutidine m'a fourni les sels :



Je ne me dissimule pas que les résultats de mes recherches n'élucident pas toutes les questions qui se rattachent aux combinaisons des sels métalliques avec les bases aromatiques; il y aurait en particulier à rechercher les combinaisons de ces bases avec les oxydes métalliques eux-mêmes. Cette étude offre des difficultés toutes spéciales; cependant, quelques résultats déjà acquis me font espérer réussir à obtenir ces combinaisons dont l'étude fera l'objet d'un travail ultérieur.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 juin 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 juin 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 juin 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 juin 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
28836 Quai des Grands-Augustins, 55.
